

SÉRIE A, N° 3284.

N° D'ORDRE : 4156.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOISE CHAUVEAU

ATTACHÉE DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. — LES ANIONS DÉRIVÉS DU VANADIUM PENTAVALENT : ÉTUDE
PHYSICOCHIMIQUE DES POLYANIONS VANADIQUES ET DES
PERVANADATES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juin 1959 devant la Commission d'Examen :

MM. CHRÉTIEN,	<i>Président.</i>
SOUCHAY,	} <i>Examineurs</i>
BARCHEWITZ.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

1959

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOISE CHAUVEAU

ATTACHÉE DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. — LES ANIONS DÉRIVÉS DU VANADIUM PENTAVALENT : ÉTUDE
PHYSICOCHIMIQUE DES POLYANIONS VANADIQUES ET DES
PERVANADATES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juin 1959 devant la Commission d'Examen :

MM. CHRÉTIEN,	} <i>Examineurs.</i>	<i>Président.</i>
SOUCHAY,		
BARCHEWITZ.		



CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
FOCH	T	Mécanique physique et Expérimentale.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	BÉNARD		Chimie (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	BUVAT		Botanique (E.N.S.).
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysologie.
			ULRICH	T	Physiologie végétale.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
			KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CHADEFAUD	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	DESTRIAU	T	Physique (N.P.C.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	Mlle LE BRETON		Physiologie générale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	LELONG	T	Mathématiques générales.
WYART	T	Minéralogie.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
TEISSIER	T	Zoologie.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	FRANÇON	T	Physique (M.P.C.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.			
PIVETEAU	T	Géologie.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	PISOT	T	Calcul des Probabilités.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	E. ROCH	T	Géologie.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SCHATZMANN		Astrophysique.
FAVARD	T	Mécanique générale.	TERMIER	T	Paléontologie stratigra.
COULOMB	T	Physique du Globe.	ZAMANSKY	T	Mathém. générales.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	RIZET		Génétique.
P. DRACH	T	Zoologie.	ROUTHIER		Géologie appliquée.
KASTLER	T	Physique.	Mme TONNELAT		Physique théorique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	AIGRAIN	T	Physique (B.P.C.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRUSSET		Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	M. LÉVY		Physique théorique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	Mme CHAIX		Chimie biologique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	Mme HUREL-PY		Biologie vég. (P.C.B.).
M. MORAND	T	Physique.	PIAUX		Chimie (P.C.B.).
SOLEILLET	T	Physique.	BRUN		Mécan. expér. des fluides.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles.
DANJON	T	Astronomie.			
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	Mme DUBREIL-.....		
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	JACONTIN	T	Mathématiques.
			Mme LE LONG-.....		
PETIT	T	Biologie maritime.	FERRAND	T	Mathématiques (E.N.S.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
			COTTE	T	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	J. E. DUBOIS	T	Chimie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	LAMOTTE		Zoologie.
DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).	LE ROLLAND		Mécanique des fluides.
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.	MICHEL	T	Chimie (P.C.B.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	OLMER	T	Énergétique générale.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	ROUAULT	T	Physique. Enseig.
GRIVET	T	Radioélectricité.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
PONCIN	T	Mécanique des fluides.	BARCHEWITZ		Chimie physique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	BROSSEL		Physique atomique.
QUELET	T	Chimie organique.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	CASTAING		Physique générale.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
			MOYSE		Physiologie végétale.
JUNG	T	Pétrographie.	NOIROT		Évol. des êtres organisés.
TRILLAT	T	Microscopie et diffr. électronique.	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.	PULLMAN		Chimie théorique.
VASSY		Physique de l'atmosphère.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
DESTOUCHES		Théories physiques.	TONNELAT		Biologie physico-chim.
M. PRUVOST	T	Géologie.	VILLE		Économétrie.
AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
HOCART	T	Minéralogie.	DODÉ	T	Chimie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).	FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	GUINOCHE	T	Biol. Vég. (Orsay).
MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.	Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).	CHEVALLEY	T	Géométrie Algébrique et théorie des groupes.
GUINIER	T	Physique (P.C.B.).			
JOST	T	Biologie (PCB).	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
FORTET	T	Calcul des probabilités.	CHAPELLE	T	Physique (P.C.B.).
SCHWARTZ	T	Méth. mathématiques de la Physique.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
MALAVARD	T	Aviation.	GERMAIN P.	T	Mécan. théorique des fluides.
			LUCAS	T	Géologie.

Secrétaire général..... Ch. MONIER.

A MES PARENTS.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de M. le Professeur SOUCHAY qui a dirigé mes travaux et n'a cessé de me prodiguer ses précieux conseils; je lui en exprime ma profonde gratitude. Je remercie également M. Robert SCHAAL, chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Paris, pour l'aide qu'il m'a souvent apportée.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur CHRÉTIEN qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et à M. le Professeur BARCHEWITZ qui a bien voulu accepter d'en faire partie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550417_0057

INTRODUCTION

Nos travaux constituent une contribution à l'étude du vanadium pentavalent.

Rappelons d'abord que la chimie de cet élément comme celle du molybdène et du tungstène hexavalent avec lesquels il est susceptible de donner des ions mixtes, présente un caractère très complexe du fait de sa tendance à donner des polyanions en particulier en milieu de faible acidité. En effet, ses sels qui dérivent d'un acide faible et insoluble : V_2O_5 ont une formule simple en milieu alcalin (VO_4M_3), mais par addition d'acide fort, au lieu d'obtenir les sels acides de l'acide correspondant comme on pouvait s'y attendre, on obtient des composés présentant un rapport acide/base compliqué. Il a été prouvé que ces composés possédaient une structure condensée, c'est-à-dire que l'anion est formé du groupement de plusieurs radicaux acides de même nature ou de nature différente suivant qu'on a affaire à un anion mixte ou pas, un tel anion constitue un véritable complexe désigné sous le nom d'iso-complexe par opposition à hétérocomplexe dans lesquels un atome ou plusieurs atomes diffèrent à la fois par leur nature et par leur rôle des autres constituants comme c'est le cas des hétéropolyacides molybdiques que nous avons étudiés dans un précédent mémoire (11) (l'atome étranger P, Si ou Ge tient lieu de centre de symétrie pour la molécule) et des métatungstates que nous aurons l'occasion de citer et qui appartiennent à la même catégorie. Dans le cas du vanadium, lorsqu'on acidifie une solution d'orthovanadate (VO_4M_3) qui présente une complète analogie de formule avec l'orthophosphate au lieu d'observer la formation d'ions acides du même type que les ions phosphates $PO_4H_2^-$, PO_4H^- et PO_4^{---} , il ne se produit rien de semblable, on obtient successivement un pyrovanadate, un métavanadate, puis des polyvanadates sur le degré de condensation desquels nous reviendrons.

Nous nous sommes donc proposée de compléter les connaissances déjà acquises dans le domaine du vanadium pentavalent. Ces notions une fois précisées, nous étions alors en mesure d'aborder l'étude des isopolyanions mixtes du vanadium et du tungstène d'une part et du vanadium et du molybdène d'autre part, qui était un des principaux buts de notre thèse. Une détermination précise de la constitution des vanadates acides était en effet indispensable non seulement pour déterminer la constitution des composés mixtes qui en dérivent, mais aussi pour pénétrer le mécanisme intime des réactions. D'autre part, ayant en notre possession une vue d'ensemble sur les composés du vanadium pentavalent, nous avons orienté également nos recherches dans le domaine des composés peroxydés du vanadium afin de les comparer aux vanadates à partir desquels on les obtient par action de l'eau oxygénée.

Notre travail comprend trois chapitres :

- I. — *L'acide vanadique et les vanadates acides.*
- II. — *Étude des pervanadates.*
- III. — *Étude des isopolyanions mixtes vanadotungstiques et vanadomolybdiques.*

Avant d'aborder notre sujet, nous allons faire une mise au point de l'état d'avancement de la chimie dans les différents domaines précédemment envisagés.

Les vanadates, l'acide vanadique et les vanadates acides.

Depuis longtemps, des chimistes se sont consacrés à l'étude des vanadates. Parmi les travaux les plus anciens, il faut citer ceux de DÜLLBERG (13) qui font autorité. Cet auteur appliqua de bonne heure des méthodes physico-chimiques à la détermination de la structure des vanadates en solution. Une trentaine d'années plus tard, les travaux de BRITTON-ROBINSON (6), JANDER-JAHR (18) vinrent s'ajouter à ceux de DÜLLBERG (13), plus récemment ceux de SOUCHAY, CARPENI (37), J. BELTRAN et ses collaborateurs (5, 41), enfin ceux de LEFEBVRE (21) qui y consacra une partie de ses recherches. Depuis les travaux de ces derniers auteurs, l'ensemble des résultats obtenus en milieu alcalin est suffisamment satisfaisant pour qu'il puisse servir de base à d'autres recherches. En effet, les équilibres, ortho, pyro et métavanadates ont été soigneusement étudiés par SOUCHAY.

Quant à son hypothèse sur la tricondensation des métavanadates, elle conduisait à certaines anomalies dans les courbes de titrage ce qui a amené LEFEBVRE à revoir la question au moyen de sa méthode de la surface potentiométrique (22), il en est arrivé à la conclusion que les ions métavanadiques étaient tétracondensés. La méthode utilisée est assez précise pour que ce résultat ne soit pas mis en doute. Ceux obtenus par les mêmes auteurs concernant les vanadates acides dont le domaine de stabilité se situe entre pH 6 et pH 2 sont beaucoup plus contradictoires. D'après DÜLLBERG on a affaire à des hexavanadates, les travaux de SOUCHAY sont venus confirmer cette affirmation, par contre selon JAHR les mêmes ions seraient pentacondensés. Récemment, alors que nous avons commencé nos recherches, F. et H. ROSSOTTI (32), au moyen d'une méthode de calcul original ont trouvé que les vanadates acides étaient décacondensés. Il s'agissait donc pour nous de trouver plusieurs méthodes qui nous fournissent des moyens de recoupement afin d'établir la véritable condensation des vanadates acides.

Les pervanadates.

Les pervanadates ont un intérêt analytique particulier dans la recherche du vanadium, en effet, l'action de l'eau oxygénée en milieu acide sur les vanadates constitue une méthode classique de dosage colorimétrique du vanadium.

Bien que depuis longtemps on soit d'accord pour reconnaître que les vanadates comme les chromates réagissaient avec l'eau oxygénée pour donner des combinaisons aux couleurs caractéristiques, la chimie des pervanadates est loin d'être claire.

En effet, les résultats des travaux assez nombreux qui ont été réalisés dans ce domaine jusqu'à présent sont souvent très confus. C'est ainsi que la teinte rouge grenat observée en milieu acide a été attribuée par certains à un acide pervanadique, d'autres sont d'accord pour penser qu'il s'agit d'un cation dont on n'est pas encore fixé sur la constitution. Tout ce qu'on peut affirmer, c'est que les ions vanadiques sont capables de fixer un ou plusieurs atomes d'oxygène, nombre qui doit varier suivant certaines conditions (concentrations, pH, température).

Les difficultés auxquelles se sont heurtés les chimistes sont probablement dues en partie à l'instabilité de ces composés, les méthodes physico-chimiques appliquées à l'étude des ions en solution sont sans doute préférables pour cette raison aux méthodes purement chimiques employées par les premiers auteurs. MEYER et PAWLETTA (25) ont étudié pour la première fois les ions pervanadiques en solution par des méthodes physiques. Depuis, il faut citer les travaux récents de BELTRAN (2, 3, 4) et surtout ceux de JAHR (16, 17) qui bien qu'intéressants présentent cependant des lacunes.

Nous avons entrepris une étude systématique des pervanadates dans le principal but de comparer leur constitution et en particulier leur degré de condensation à celui des composés vanadiques correspondants.

Isopolyanions du vanadium et du tungstène d'une part, du vanadium et du molybdène d'autre part.

Le vanadium pentavalent a la propriété de former des isopolyanions mixtes avec le tungstène et le molybdène.

Ces composés ont été étudiés avec soin par plusieurs auteurs. Les premiers travaux datent d'une cinquantaine d'années et les derniers signalés sont ceux de CANNERY en 1923 relatifs aux vanadomolybdates. Les méthodes employées sont purement chimiques : les produits à étudier ont été isolés à l'état cristallisé, puis analysés. On peut évidemment penser que parmi les nombreux sels obtenus, tous n'étaient pas des composés définis, mais sans doute des cristaux mixtes. Malgré le nombre et la diversité des

produits signalés, certains auteurs en particulier dans le domaine des vanadotungstates ont réussi à élaborer une classification basée sur des propriétés d'isomorphisme et des propriétés chimiques communes à celles des différentes catégories de polytungstates. Les acides *iso* et hétéropolytungstiques ayant été étudiés en détail par SOUCHAY (35), il nous sembla intéressant de voir si cette classification existait réellement. Il fallait voir quels étaient tous les composés susceptibles d'exister en solution et quel était le mécanisme de leur formation.

Une étude parallèle des composés mixtes du vanadium et du molybdène devait être entreprise en même temps étant donné l'analogie qui existe entre les composés du tungstène et du molybdène hexavalent.

Il était en outre intéressant de comparer les résultats que nous allions obtenir à ceux qui avaient été trouvés par des méthodes totalement différentes.

Techniques et méthodes générales de calcul.

Les techniques que nous avions à notre disposition étaient la spectrophotométrie qui le plus souvent nous permet de déterminer les proportions des divers ions en solution, les titrages potentiométriques et la cryoscopie en milieu salin.

Nous avons bénéficié des méthodes de calcul mises au point par nos prédécesseurs et en particulier celles que SOUCHAY a exposées dans ses travaux sur les phénomènes de condensation des ions (38) : application de la loi d'action de masse sous une forme plus ou moins détournée, variation de pH en fonction de la dilution, utilisation de la cryoscopie en milieu salin à la détermination du degré de condensation d'un ion et titrages cryoscopiques, toutefois cette méthode n'est applicable que dans la mesure où on peut opérer à forte concentration.

Nous avons utilisé dans quelques cas la méthode de la surface potentiométrique mise au point récemment par LEFEBVRE (22) et qui nous a servi de vérification.

Enfin, nous avons également eu recours à la cinétique pour résoudre certains problèmes analytiques délicats.

CHAPITRE PREMIER

L'ACIDE VANADIQUE ET LES VANADATES ACIDES

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le signaler dans l'introduction, les vanadates et l'acide vanadique ont été étudiés par de nombreux auteurs.

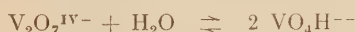
Nous allons d'abord résumer brièvement les résultats déjà obtenus par nos prédécesseurs qui ont servi de bases à nos premières recherches et qui nous ont amenée à adopter une première hypothèse sur la structure de l'acide vanadique.

Le titrage potentiométrique des solutions de vanadates se traduit par des points d'inflexion nets délimitant plusieurs domaines distincts.

Appelons x le nombre d'équivalents de NaOH par atome V. Les titrages se font en général à partir de métavanadate ($x = 1$) facile à obtenir pur. Celui-ci est titré soit par NaOH ($x > 1$), soit par un acide fort ($x < 1$). On trouve des points d'inflexion :

a) pour $x = 1$, il correspond au métavanadate VO_3Na qui n'existerait en réalité que sous forme condensée V_3O_9 --- (13);

b) pour $x = 2$, correspondant au pyrovanadate $\text{V}_2\text{O}_7\text{Na}_4$. Il a été montré qu'en réalité les ions $\text{pyro V}_2\text{O}_7\text{IV}^-$ sont en partie à l'état de monomère VO_4H^- (35) selon l'équilibre :



la proportion de $\text{V}_2\text{O}_7\text{IV}^-$ devenant négligeable au-dessous d'une concentration c en V $< 0,01$;

c) la formation de l'orthovanadate correspondant à VO_4 --- et $x = 3$ ne se manifeste par aucune inflexion nette en raison de la forte hydrolyse;

d) un troisième point d'inflexion apparaît pour une valeur non entière de $x < 1$, il s'agit donc nécessairement de polyvanadates, ceux-ci de couleur orangée ont été étudiés à l'état cristallisé, les rapports $\frac{\text{métal}}{\text{V}}$ y étaient $\frac{2}{5}$ et $\frac{3}{5}$ d'après les uns (18), $\frac{2}{6}$ et $\frac{3}{6}$ d'après les autres (13, 35).

Il semblait que la position du point d'équivalence permit d'opter pour l'une ou l'autre de ces possibilités ($x = 0,4$ ou $0,6$ dans le premier cas, $x = 0,33$ ou $0,5$ dans le deuxième cas). En réalité les avis étaient contradictoires, soit en raison du manque de précision des mesures, soit parce que le produit de départ n'avait pas la pureté désirable (teneur en base trop mal définie lorsque c'était des vanadates). Cependant SOUCHAY et CARPÉNI (37) montrèrent sans ambiguïté que $x = 0,5$ ce qui correspond à un polyvanadate à un nombre pair d'atomes V. Ils complétèrent leurs expériences potentiométriques par des mesures cryoscopiques dans le sulfate de sodium qui leur donnèrent pour cette valeur de x un abaissement moléculaire deux

fois moindre que celui du métavanadate supposé tricondensed (*), pour cette raison et également par analogie avec les tungstates, ils adoptèrent l'hypothèse de l'hexavanadate.

I. — Acide vanadique et étude de l'équilibre anion polyvanadique-cation.

A la lumière des faits déjà connus et en accord avec les résultats de nos premiers travaux, nous avons d'abord admis la formule hexacondensée, de l'acide vanadique. Nous expliquerons comment par la suite, nous avons été amenée à revenir sur nos premières hypothèses et à appliquer une nouvelle méthode de calcul à la recherche de la structure de l'acide vanadique.

A. — Propriétés générales de l'acide vanadique.

L'acidification du polyvanadate (l'hexavanadate trisodique $(\text{HV}_6\text{O}_{17})\text{Na}_3$ suivant notre première hypothèse ou le décavanadate pentasodique suivant l'hypothèse que nous adopterons finalement comme nous le verrons ultérieurement) par un acide fort jusqu'à déplacement stoechiométrique de l'acide donne une solution claire (si c n'est pas trop élevée) de même coloration que le sel de départ : l'acide vanadique serait donc un acide qui possède les propriétés suivantes :

1) c'est une solution vraie d'un acide condensé et non pas une solution colloïdale, comme on l'a souvent prétendu, car si on opère en présence d'électrolyte étranger (ClO_4Na , 0,5 M par exemple) elle ne floccule pas, mais sa stabilité se trouve au contraire accrue. Elle a d'ailleurs été obtenue par d'autres procédés (dissolution d'acide vanadique solide dans H_2O_2 puis décomposition des composés pervanadiques formés);

2) au bout de quelques jours les solutions d'acide vanadique laissent déposer des croûtes cristallines brun-rouge d'acide (si elles ne renferment que très peu d'électrolyte étranger elles peuvent donner des sols). Ce sont donc des solutions sursaturées en acide vanadique et la transformation solution $\rightarrow$ solide se fait sans apparition d'espèces de condensation intermédiaire entre l'acide de départ et le solide : nous avons en effet constaté que les propriétés de l'acide vanadique resté dissous dans une solution en

(*) Il a été montré récemment (44) que la cryoscopie ne s'appliquait pas très bien à la détermination du degré de condensation d'ions fortement chargés tels que les polyvanadates.

cours d'évolution, sont les mêmes à concentration égale que celles de l'acide récemment préparé par déplacement;

3) l'acide vanadique a des propriétés basiques faibles, car par addition d'un acide fort la teinte des solutions pâlit en passant au jaune clair, on est alors en présence du cation VO_2^+ ;

4) dans l'hypothèse d'une structure hexacondensée, il fallait supposer que l'acide vanadique était un triacide de formule $(\text{HV}_6\text{O}_{17})\text{H}_3$. Les faibles valeurs du pH obtenues lors du titrage de l'acide par la soude correspondaient assez bien avec deux acidités fortes entièrement dissociées et une acidité faible. L'examen plus approfondi de la courbe de titrage, comme nous aurons l'occasion de le voir en détail dans l'étude particulière des vanadates acides au paragraphe suivant, montre qu'en milieu concentré ($\text{V } 0,1 \text{ M}$) un premier point d'équivalence apparaît nettement sur la courbe et sa position correspond plutôt à la formation d'un ion acide du type $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_2]^{4-}$. Il faudra donc admettre dans l'hypothèse de l'acide décacondensé $\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_6$ que celui-ci a deux acidités faibles dont nous déterminerons les constantes et quatre acidités fortes entièrement dissociées.

B. — Étude de l'équilibre anion polyanadadique-cation par spectrophotométrie.

1. — Principe.

Lorsqu'on acidifie les solutions vanadiques en vue de former le cation VO_2^+ dans l'hypothèse de l'acide hexavanadique, l'équilibre entre polyanion et cation pouvait s'écrire :



et dans le cas très général d'un polyanion renfermant n atomes de V et de valence v , en désignant d'une manière schématique cet anion par $(\text{V}_n)^{v-}$ l'équilibre sera représenté par l'équation :



Appelons α la proportion de V présente à l'état d'anion polyvanadique, α est mesurable par spectrophotométrie, car les spectres d'absorption des deux espèces vanadiques sont très différents.

D'après l'équation ci-dessus, on a en appliquant la loi d'action de masse (c étant la concentration totale en V et K la constante d'équilibre à la force ionique considérée) :

$$\frac{(1 - \alpha)^n}{\alpha} = \frac{K}{n} \frac{[\text{H}^+]^{n+v}}{c^{n-1}}$$

soit sous forme logarithmique :

$$n \log (1 - \alpha) - \log \alpha = \log \frac{K}{n} + (n + v) \log |\text{H}^+| - (n - 1) \log c$$

Considérons deux solutions de concentration c différentes, pour une même valeur de α leurs concentrations $[\text{H}^+]$ seront différentes, en prenant les dérivés de chaque membre, celle du premier étant nulle puisqu'on opère à α constant, on obtient les relations suivantes :

$$(n + v) \Delta \log |\text{H}^+| = (n - 1) \Delta \log c.$$

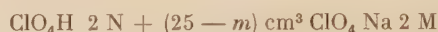
$\Delta \log |\text{H}^+|$ s'obtiendra en traçant les courbes représentatives de $n \log (1 - \alpha) - \log \alpha = f(\log \text{H}^+)$ pour les deux valeurs de c considérées, on doit obtenir sensiblement deux droites parallèles décalées parallèlement aux abscisses de la quantité cherchée et ceci est vrai quel que soit n .

La quantité cherchée $\Delta \log |\text{H}^+|$ est indépendante de n , il suffit donc de donner à n au départ une valeur arbitraire, nous obtiendrons le rapport $\frac{n-1}{n+v}$ et nous envisagerons ensuite les différentes éventualités. Nous savons que n est nécessairement pair, ce qui limite les valeurs qu'on peut lui attribuer vraisemblablement à 3 : $n = 6$, $n = 8$ et $n = 10$ et nous prendrons successivement v égal à 1, 2, 3 et 4. Nous comparerons les valeurs de $\frac{n-1}{n+v}$ ainsi calculées à la valeur expérimentale.

2. — Mode opératoire.

a) *Préparation des solutions.* — Nous avons d'abord préparé une série de solutions de VO_3Na (0,05 M en V) diversement acidifiées dans ClO_4Na $\frac{\text{M}}{2}$ par addition de quantités variables de ClO_4H .

Exemple d'une solution renfermant $m \text{ cm}^3$ de $\text{ClO}_4\text{H } 2 \text{ N}$: on ajoute 50 cm^3 de VO_3Na , $0,1 \text{ M} + m \text{ cm}^3$ de



et le tout est complété à 100 cm^3 avec de l'eau distillée.

Nous avons préparé ensuite de la même façon deux autres séries de solutions avec des concentrations 0,01 et $\frac{0,01}{5}$ en V.

b) *Courbes d'absorption, détermination de α .* — Nous avons mesuré les densités optiques entre 350 et 420 m μ de solutions 0,05 M en V préparées comme il est indiqué ci-dessus. L'épaisseur des cuves était de 0,02 cm.

x désigne le nombre de molécules de base par atome V, lorsqu'il s'agit de solutions plus acides que l'acide vanadique ($x = 0$) x est négatif.

Les deux courbes supérieures (fig. 1) correspondent respectivement à $x = 0,5 - 0,5 \times \frac{2}{3}$, soit stoechiométriquement aux sels tri-sodique dans l'hypothèse d'un acide hexavanadique; la troisième correspond à l'acide libre.

Les autres sont affectées d'un indice représentant la concentration y de ClO_4H en excès sur celle nécessaire à la formation stoechiométrique de l'acide, entre () figurent les valeurs de x correspondant à cette acidité.

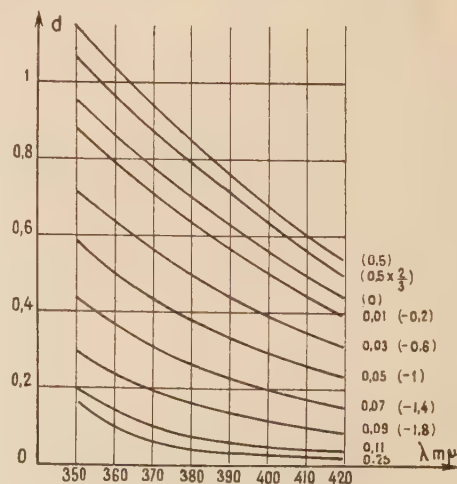


Fig. 1.

On remarque qu'aux acidités plus fortes que celles de l'acide vanadique, d décroît de façon continue pour tendre vers une limite aux fortes acidités qui est évidemment celle du cation VO_2^+ .

Pour savoir ce qui a lieu dans les solutions où x est compris entre 0 et 0,5 nous avons porté (fig. 2) le rapport :

$$R = \frac{d \text{ de la solution}}{d \text{ de la solution pour } x = 0,5}$$

en fonction de x pour $c = 0,05; 0,01$ et $\frac{0,01}{5}$.

Nous avons choisi pour R la moyenne des valeurs trouvées pour 390, 400, 410 et 420 m μ .

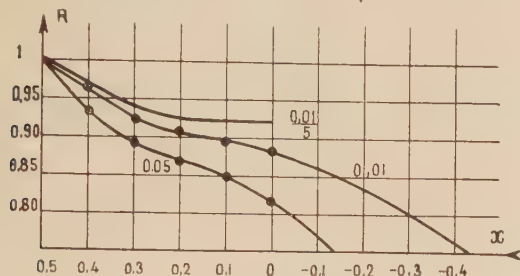


Fig. 2.

Depuis $x = 0,5$ jusqu'à x voisin de 0,3, R décroît assez sensiblement ce qui doit correspondre à l'ion plus acide (dans l'hypothèse d'un décavanadate tétrasodique



il faut supposer que la formation complète de l'ion acide a lieu pour un excès d'acide). Au delà, R devrait rester constant, les autres espèces n'existant pas en quantité appréciable en supposant que l'acide a deux acidités fortes ou quatre acidités fortes suivant l'une ou l'autre des hypothèses que nous avons successivement envisagées. On constate au contraire une légère variation qui va s'accroissant à partir de $x = 0$, région au delà de laquelle doit se former le cation. Il faut donc admettre que les solutions correspondant à l'acide ($x = 0$) contiennent déjà une certaine quantité de cation, c'est ce qui explique un phénomène que nous avons observé lors des premiers titrages potentiométriques que nous avions effectués (9); les valeurs de $-\log [H^+]$ étaient légèrement supérieures à celles auxquelles on aurait pu s'attendre dans l'hypothèse de l'acide hexavanadique avec deux acidités fortes (et a fortiori dans l'hypothèse de l'acide décavanadique), une certaine quantité d'ions H^+ ayant servi à former VO_2^+ .

On constate d'après les courbes de la figure 2 que la formation du cation est favorisée par une augmentation de la concentration c , ce qui est normal puisque la concentration en ions H^+ varie dans le même sens que c .

Nous supposons donc que l'anion vanadique est entièrement formé pour $x = 0,3$ et sa densité optique sera celle de la solution correspondante, soit d_1 cette densité et d_0 la densité du cation. Pour une solution quelconque la densité optique a pour expression $d = d_1 + d_0 (1 - \alpha)$, c'est à partir de cette relation que nous calculerons α .

Les mesures ont été faites à 390 m μ .

c) Détermination de $[H^+]$. — y qui désigne l'acidité ajoutée en excès sur celle nécessaire à la formation stoechiométrique de l'acide ne représente pas la concentration en ions H^+ libres car :

α) il s'y ajoute les ions H^+ dus aux acidités fortes de l'acide vanadique restant en solution de concentration $c\alpha$ en V , (nous supposons que ces acidités sont suffisamment fortes pour que la dissociation ne soit pas rétrogradée par ClO_4H ajouté) soit h cette concentration en ions H^+ .

β) il faut au contraire en retrancher les ions H^+ consommés pour la formation de VO_2^+ , soit 1 ion H^+ par atome V de cation, d'où une diminution de concentration de $c(1 - \alpha)$.

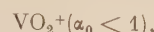
Au total

$$[H^+] = y + h - c(1 - \alpha).$$

Pour obtenir h en fonction de la concentration en acide vanadique on a mesuré $[H^+]_0$ pour des solutions d'acide vanadique stoechiométrique ($y = 0$)

$$[H^+]_0 = h_0 - c(1 - \alpha_0).$$

Pour ces solutions qui renferment déjà des ions



α_0 s'obtient par mesure de d comme il a été indiqué précédemment. A chaque concentration $\alpha_0 c$ correspond donc une valeur de h_0 . En opérant pour plusieurs valeurs de c on obtient ainsi la correspondance h_0 concentration en acide vanadique en traçant la courbe de $-\log h$ en fonction du log de la concentration qui se rapproche d'une droite.

On pourra ainsi par conséquent déterminer h pour toute solution dont on aura mesuré α .

3. — Résultats et interprétation.

Nous avons opéré avec les deux concentrations $c = 0,05$ et 0,01. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I

$y \cdot 10^{-2}$	α	$-\log [H^+]$	$6 \log 10 (1 - \alpha) - \log 10 \alpha$
$c = 0,05$			
0	0,88	1,95	— 0,47
1	0,80	1,81	+ 0,90
3	0,63	1,63	2,60
5	0,47	1,50	3,67
7	0,31	1,39	4,53
9	0,15	1,29	5,40
11	0,04	1,20	6,30
$c = 0,01$			
0	0,93	2,62	
0,25	0,87	2,41	— 0,26
0,50	0,79	2,27	1,03
1	0,62	2,09	2,59
2	0,28	1,87	4,70
2,5	0,12	1,78	5,59
3	0,05	1,69	6,16

A l'aide des résultats obtenus nous avons représenté en fonction de $\log [H^+]$, $6 \log (1 - \alpha) - \log 10 \alpha$ pour $c = 0,05$ et 0,01 (fig. 3) en prenant $n = 6$. Nous rappelons que le choix arbitraire de n à l'origine n'a pas d'importance dans l'interprétation des résultats (fig. 3). Nous

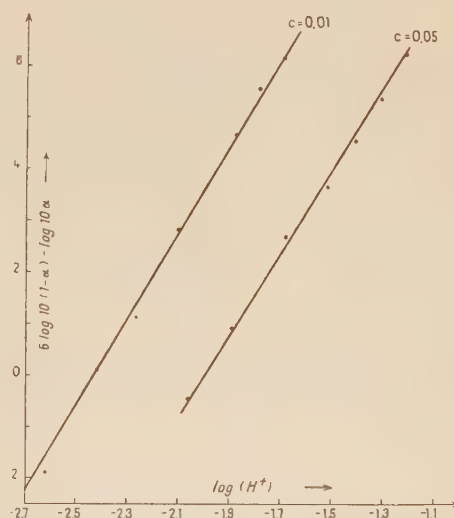


Fig. 3.

obtenons deux droites (voir fig. 3) décalées parallèlement aux abscisses de la quantité $\Delta \log |H^+|$ qui est voisine de 0,46, puisque $\Delta \log c = \log 5 = 0,7$, on obtient un quotient $\frac{\Delta \log |H^+|}{\Delta \log c}$ de 0,655; or les quotients calculés suivant les diverses éventualités sont:

ν	$n = 6$	$n = 8$	$n = 10$
1	0,714		
2	0,625	0,700	
3	0,625	0,636	0,692
4		0,636	0,643
			0,643

Nous avons souligné les valeurs qui se rapprochaient le plus de la valeur expérimentale.

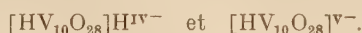
On pouvait donc choisir entre trois hypothèses possibles, c'est la première que nous avons d'abord retenue ($n = 6$ et $\nu = 2$) parce qu'elle correspondait bien aux résultats expérimentaux obtenus jusqu'alors.

Il faut remarquer que l'ion se formant au point d'inflexion qui correspond à $x = 0,5$ a une valence $\frac{n}{2}$ et que les éventualités soulignées correspondent à une valence inférieure de une unité. Ainsi les ions susceptibles d'exister dans les solutions d'acide vanadique (à n atomes V) sont les ions de valence $\frac{n}{2}$ et $\frac{n}{2} - 1$.

C. — Étude potentiométrique de l'équilibre anion polyanionique-cation. Recherches récentes.

On pouvait songer à étudier la transformation
hexav. $\rightarrow$ VO_2^+

par titrage potentiométrique, mais elle ne devient complète qu'avec un fort excès d'acidité, ce qui doit nuire à la précision des mesures. Cependant par cette méthode, à l'aide de mesures très soigneuses, F. et H. ROSSOTTI (32) ont réussi à montrer que les ions vanadiques stables dans les solutions vanadiques étaient



Pendant ce temps on perfectionnait au laboratoire les méthodes de calcul des équilibres à l'aide de la surface potentiométrique et lorsque nous eûmes connaissance des résultats numériques de F. et H. ROSSOTTI (32), l'emploi de la méthode précédente permit à l'aide de leurs résultats d'arriver à la même conclusion, mais par une méthode beaucoup plus directe que la leur.

1. — Résultats de F. et H. ROSSOTTI. — Nous avons déjà représenté les courbes potentiométriques de titrage établies à partir de $x = 0$, jusqu'à $x = 0,5$ (9).

F. et H. ROSSOTTI ont étudié la région plus acide: on sait qu'avec un excès suffisant d'ions H^+ on obtiendra le cation.

Si donc nous partons d'une solution très acide contenant VO_2^+ et que nous ajoutons NaOH, nous allons reformer au fur et à mesure du titrage toutes les espèces vanadiques possibles et nous pourrions étudier la courbe de

$$-\log |H^+| = f(\text{NaOH})$$

comme une courbe de titrage ordinaire. Malheureusement comme chaque fois que l'on opère en milieu fortement acide ou fortement alcalin, le titrage se complique, du fait que les OH^- ajoutés servent surtout à neutraliser les H^+ libres. Dans ce cas il est préférable d'utiliser la fonction

de formation: on porte en abscisses non pas le nombre d'équivalents de base ajoutée par atome V, mais le nombre Z d'équivalents ayant réagi sur VO_2^+ (nécessairement inférieur au premier). Soit en effet Q, la concentration en acide libre de la solution de départ, Q étant suffisant pour que tout V (à la concentration c) soit à l'état de VO_2^+ . L'addition de z équivalents de NaOH par atome V devrait ramener la concentration en ions H^+ à $Q - cz$, en réalité elle est plus élevée. Soit $|H^+|$ la concentration en ions H^+ , la différence $|H^+| - (Q - cz)$ donne la concentration des OH^- combinés par suite $Z = z \frac{Q - |H^+|}{c}$.

Cette différence entre deux quantités de même ordre explique pourquoi l'évaluation précise de Z est délicate.

Les résultats des mesures de $-\log |H^+| = f(Z)$ sont donnés dans le mémoire des auteurs pour quatre valeurs de c (0,02 M ainsi que les solutions 2,4 et 8 fois diluées).

2. — Principe de la surface potentiométrique.

Cette méthode a été mise au point au laboratoire (22) à la même époque où se faisaient les études relatives précédemment, nous n'en exposons ici que ce qui est nécessaire pour comprendre son utilisation.

En plus des notations précédentes nous désignons par ν le volume contenant 1 atome-gramme de V ($\nu = \frac{1}{c}$) et N le nombre de particules vanadiques contenues dans ce volume: $N = 1$ si tout V est à l'état de particules VO_2^+ , $N = \frac{1}{n}$ si tout V est à l'état de particules n fois condensées.

Considérons à une époque Z du titrage, l'aire S comprise entre la courbe de titrage (dilution ν) et l'axe des abscisses (aire ombrée) figure 4. On démontre que S dans notre cas particulier a pour expression

$$S = -\log \frac{|VO_2^+|}{|VO_2^+|_0} - Z \log |H^+| + 0,43 (N - N_0) \quad (1)$$

N_0 = nombre de particules pour $Z = 0$, donc $N_0 = 1$ dans le cas envisagé, jusqu'alors V est sous forme VO_2^+ non condensée.

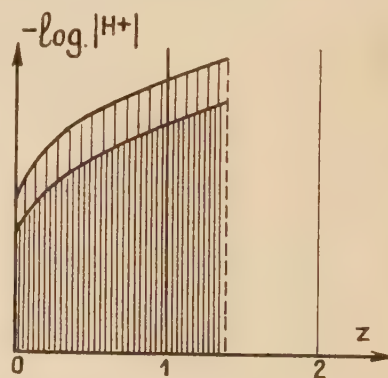


Fig. 4.

A une autre dilution ν' dont le log diffère de celui de la précédente de la quantité $\Delta \log \nu$, l'aire n'est pas la même, elle a varié de ΔS (partie hachurée).

A partir de l'équation (1), on démontre que

$$\frac{\Delta S}{\Delta \log \nu} = N_0 - N \quad (2)$$

Nous utiliserons d'abord l'équation (2) pour déterminer $N_0 - N$ puis connaissant $N_0 - N$ nous pourrions connaître

$|\text{VO}_2^+|$ pour toute valeur de Z à partir de (1) puisque $|\text{VO}_2^+|_0 = c$.

3. — Application de la surface potentiométrique.

Elle nous a permis d'arriver aux conclusions de F. et II. Rossotti, mais d'une façon plus rapide.

En traçant des courbes pour les valeurs de Z comprises entre 0 et 1,4 et pour les dilutions 50, 100, 200, 400 on observe que les courbes gardent, sur la presque totalité du trajet un écart

$$\frac{\Delta(-\log |\text{H}^+|)}{\Delta \log \varphi}$$

constant et s'écartent peu de $\frac{2}{3}$

Donc

$$\frac{\Delta S}{\Delta \log \varphi} = \frac{2}{3} Z$$

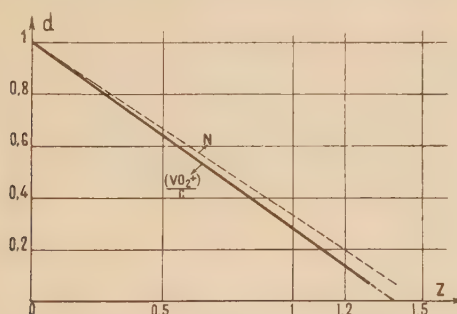
et par suite

$$N = N_0 - \frac{2}{3} Z$$

Cette variation linéaire de N avec Z quel que soit φ , semble indiquer la transformation de VO_2^+ en une seule espèce nouvelle.

Ceci est vérifié par l'évaluation de S en fonction de Z (à $\varphi = 50$) qui permet de calculer $\log |\text{VO}_2^+|$ et par suite $|\text{VO}_2^+|$.

Les résultats sont représentés figure 5: $|\text{VO}_2^+|$ varie linéairement avec Z et s'annule pour $Z = 1,4$, ceci prouve que l'espèce fournie correspond à 1,4 (OH^-) par VO_2^+ ce qui nécessite 10 atomes V pour avoir un nombre entier de OH^- , on est ainsi conduit à l'ion $(\text{HV}_{10}\text{O}_{28})\text{H}^{\text{IV}-}$ qui représente la troisième des possibilités compatibles avec l'étude spectrophotométrique.



On pourrait objecter que s'il en est ainsi $N = 0,1$ pour $Z = 1,4$ alors que nous trouvons 0,07 (fig. 5). En réalité l'incertitude sur $\frac{\Delta S}{\Delta \log \varphi}$ ne permet pas de précision sur l'appréciation d'une aussi faible valeur de N .

L'étude des courbes de titrage entre $x = 1$ et $x = 2$ avait permis en outre au laboratoire, par utilisation de la surface potentiométrique (21):

a) de confirmer que les pyrovanadates se trouvent bien à l'état d'ions $\text{V}_2\text{O}_7^{\text{IV}-}$ et $\text{VO}_4\text{H}^{\text{IV}-}$ à l'exclusion de tout autre;

b) de montrer l'existence, entre les *méta* ($x = 1$) et les pyrovanadates ($x = 2$) des ions de basicité intermédiaire ($x = 1,5$) $\text{V}_2\text{O}_7\text{H}^{\text{IV}-}$ et $\text{V}_4\text{O}_{13}^{\text{IV}-}$. Ceux-ci bien moins stables ne se traduisent pas par un point d'équivalence sur les courbes de titrage, mais la pente de celles-ci ne correspond pas aux valeurs qu'on attendait dans le cas du seul équilibre:



et c'est ce qui incita à rechercher leur existence;

c) de montrer en particulier que les métavanadates étaient vraisemblablement à l'état tétracondensé $\text{V}_4\text{O}_{12}^{\text{IV}-}$ plutôt que tricondensé $\text{V}_3\text{O}_9^{\text{IV}-}$. Notre premier hypothèse de la structure hexacondensée de l'acide vanadique basée sur l'état tricondensé du métavanadate n'avait donc plus de raison d'être.

Les résultats obtenus par H. et F. Rossotti (32) qui conduisent à l'hypothèse de l'acide décacondensé se trouvent vérifiés par application de la méthode de la surface potentiométrique à la région cation-acide vanadique. Notre étude spectrophotométrique laissait entrevoir cette deuxième hypothèse au même titre que la première.

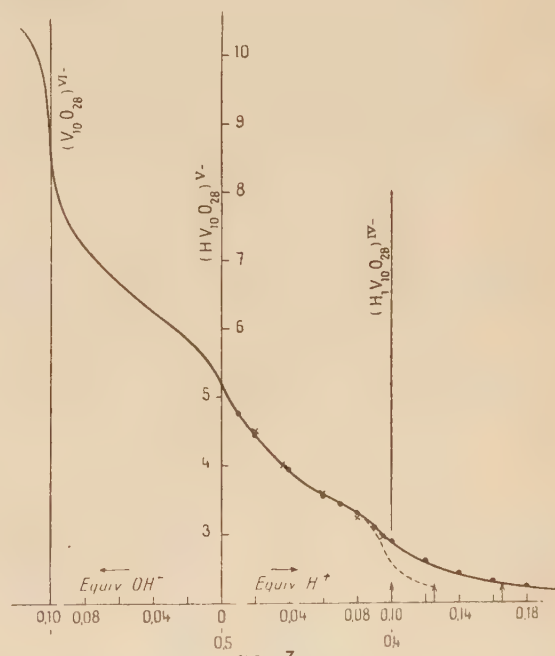
L'étude de la région plus alcaline que nous allons aborder maintenant va nous apporter de nouveaux éléments de vérification.

II. — Étude du décavanate et équilibre avec le métavanadate.

A. — Titrage du décavanate pentasodique par un acide.

L'emploi de la surface potentiométrique appliquée à l'équilibre cation-anion polyvanadique nous a permis d'admettre l'hypothèse des ions décavanadiques; l'addition d'acide fort au décavanate pentasodique en vue de former l'ion plus acide $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{\text{IV}-}$ doit se traduire par un point d'inflexion net dont la position sera une sérieuse vérification de notre hypothèse.

Le titrage a été effectué par ClO_4H en milieu ClO_4Na 1 M et avec des concentrations 0,1; 0,05 et 0,025 M en V, des concentrations aussi fortes favorisant la netteté des points d'équivalence.



La figure 6 représente $-\log |\text{H}^+|$ en fonction du nombre d'équivalents d'acide par atome V. Nous avons mesuré en réalité le pH, les électrodes ayant été préalablement étalonnées avec deux solutions dont les concentrations en H^+ sont connues, les valeurs des $-\log |\text{H}^+|$ se déduisent des pH en leur ajoutant 0,30.

Sur la figure 6 les points sont relatifs à la concentration 0,1, les croix à la concentration 0,025. On remarque :

1) un point d'équivalence net vers 0,1 équivalent ($x = 0,1$) et qui devient beaucoup plus net lorsqu'on utilise en abscisses la fonction de formation (courbe en pointillé). Ceci est bien en accord avec l'addition de 1 proton pour 10 atomes de V, si l'on avait comporté 8 ou 6 atomes de V, le point d'équivalence aurait lieu pour 1/8 ou 1/6 équivalent (indiqués par les deux autres flèches) ce qui n'est manifestement pas le cas;

2) les valeurs obtenues aux deux concentrations 0,1 et 0,025 coïncident pratiquement dans la partie tamponnée comprise entre 0 et 0,1 équivalent d'acide, d'autre part le potentiel s'établit rapidement. Ces deux faits prouvent que le phénomène apparaissant dans cette région est bien une simple neutralisation, sans modification de structure des espèces ioniques.

Tous ces points correspondent exactement à la neutralisation d'un acide dont la constante serait :

$$\frac{[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{\text{V-}}[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{\text{IV-}}} = K = 2 \cdot 10^{-4}$$

à la force ionique utilisée.

B. — Région comprise
entre le décavanadate pentasodique et le métavanadate.
(x compris entre 0,5 et 1.)

1. — Titrage rapide.

Il s'agit maintenant de la région plus alcaline. On a titré par NaOH une solution 0,05 M en V et 1 M en ClO_4Na . Le pH ne se maintient pas, il évolue avec le temps, mais suffisamment lentement pour pouvoir faire une mesure. Les variations de pH sont d'autant plus grandes et d'autant plus rapides que nous approchons du point d'équivalence : 0,2 unité en 20 mn pour 0,7 équivalent.

En raison de cette évolution, chaque point de la courbe est déterminé sur une solution nouvelle.

La courbe de titrage est représentée sur la partie gauche de la figure 6, comme précédemment nous avons mesuré le pH que nous avons transformé en $-\log [\text{H}^+]$ par addition de 0,30 à chaque valeur mesurée.

Un point d'équivalence net apparaît pour 0,1 équivalent de NaOH par atome de V, ce qui est bien en accord avec la formation de l'ion $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{\text{VI-}}$. Lors de nos premières recherches, avec l'hypothèse de l'acide hexavanadique, ce phénomène ne pouvait s'expliquer que par la formation intermédiaire d'un pentavanadate trisodique, la deuxième explication paraît plus satisfaisante que la première.

La forme de la courbe correspond à celle de la courbe de neutralisation d'un acide faible dont la constante serait :

$$\frac{[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{\text{VI-}}[\text{H}^+]}{[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{\text{V-}}} = K = 7,58 \cdot 10^{-7} \quad (1)$$

Le spectre est assez voisin de celui du sel précédent, mais les valeurs de k sont de 4 % supérieures au alentours de 400 m μ .

2. — Titrage lent.

Le pH des solutions précédentes décroît sensiblement en fonction du temps et les solutions deviennent de plus en plus claires. Lorsque l'équilibre est atteint, ce qui demande environ 15 jours, on observe un point d'équivalence pour 0,5 équivalent de NaOH ($x = 1$) il correspond à la formation complète du métavanadate.

Quoique lent, l'équilibre est réversible car l'alcalinisation du décavanadate pentasodique ou l'acidification du métavanadate conduit au même résultat; cependant c'est ce dernier procédé qui a été utilisé car il permet d'accéder beaucoup plus rapidement à la valeur finale.

Aussi appellerons-nous y le nombre de molécules d'acide fort ajouté par atome V au métavanadate ($x + y = 1$).

On a opéré à diverses valeurs de x et différentes concentrations en V, soit 0,1; 0,05; 0,025 et 0,0125 M et en milieu ClO_4Na 1 M.

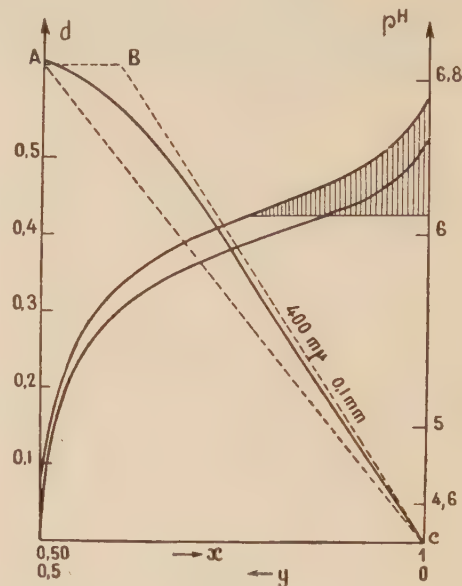


Fig. 7.

La figure 7 donne un exemple de deux courbes de titrage aux concentrations $c = 0,1$ et $\frac{0,1}{2}$ en V.

a) Utilisation de la surface potentiométrique. — Le rapport $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log c}$ dépend peu, ainsi que nous l'avons constaté de c , aussi, dans la zone de concentrations c explorée, nous le considérons seulement comme fonction de y , la figure 8 représente (aux alentours de $c = 0,1$ M) $\frac{\delta \text{pH}}{\delta \log c}$ en fonction de y .

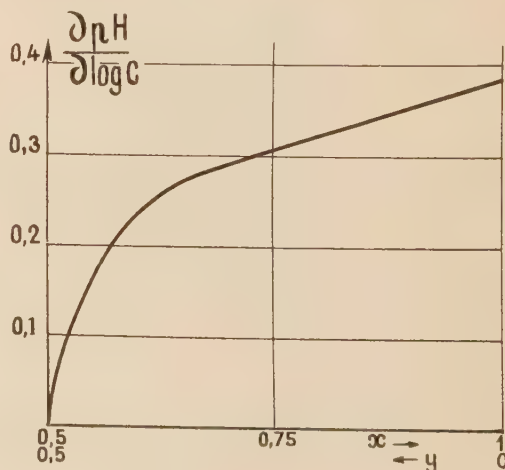


Fig. 8.

1. — Calcul du nombre de particules.

Le nombre de particules N_0 en $y = 0$ est 1/4 puisque le métavanadate est tétracondensé et que V est entièrement à l'état de métavanadate en ce point. On sait d'après le

principe de la surface potentiométrique déjà exposé, que pour toute valeur de y , le nombre de particules N est donné par

$$N - N_0 = \frac{\partial S}{\partial \log c} \left(\frac{\partial S}{\partial \log c} = - \frac{\partial S}{\partial \log v} \right)$$

on peut écrire :

$$\frac{\partial S}{\partial \log c} = \frac{\partial}{\partial \log c} \int_0^y pH dy = \int_0^y \frac{\partial pH}{\partial \log c} dy$$

On obtiendra donc $N - N_0$ par mesure de l'aire comprise entre la courbe de $\frac{\partial pH}{\partial \log c} = f(y)$ (fig. 7) et l'axe des abscisses.

2. — Calcul de la concentration en métavanadate.

On appelle surface potentiométrique réduite S_r la surface S déjà définie, diminuée de y pH (elle est représentée sur la figure 7 par l'aire hachurée relative à la courbe supérieure). Dans le cas envisagé, A étant la concentration du métavanadate en un point d'abscisse y , on peut déterminer cette quantité par la relation :

$$\frac{1}{4} \log \frac{A_0}{A} = S_r + 0,43 (N - N_0)$$

où A_0 désigne la concentration en métavanadate au départ ($y = 0$). $N - N_0$ a été déterminé précédemment.

3. — Interprétation.

Les grandeurs ci-dessus désignées sont représentées pour quelques valeurs de y dans le tableau II.

TABLEAU II

y	$N - N_0$	S_r	$\frac{1}{4} \log \frac{A_0}{A}$	$\frac{A}{A_0}$	$1 - \frac{A}{A_0}$	n
0,1	0,037	0,015	0,031	0,75	0,25	0,026
0,2	0,072	0,038	0,069	0,52	0,48	0,048
0,3	0,102	0,078	0,122	0,32	0,68	0,068
0,4	0,128	0,172	0,227	0,12	0,88	0,092
0,45	0,141	0,270	0,350	0,048	0,952	0,097
0,50	0,147		0	0	1	0,103

La cinquième colonne représente $\frac{A}{A_0}$ c'est-à-dire la proportion de V à l'état de métavanadate, la sixième colonne représente $1 - \frac{A}{A_0}$, donc la proportion d'espèces vanadiques autres que le métavanadate.

La septième colonne représente le nombre n de particules autres que le métavanadate. On obtient n en retranchant de N (obtenu à partir de la deuxième colonne) en considérant que $N_0 = \frac{1}{4}$ puisque en $y = 0$ tout le vanadium est à l'état de métavanade tétracondensé) le quart des valeurs de la cinquième colonne.

On remarque aussitôt que le rapport des chiffres des colonnes 6 et 7 est peu différent de 10, ce qui montre que les espèces autres que le métavanadate sont les décavanadates. En particulier l'ion correspondant à $y = 0,5$ ($x = 0,5$) est bien $HV_{10}O_{28}^{v-}$ l'autre ion situé dans le domaine $0,5 < x < 1$ ne peut donc être que $V_{10}O_{28}^{vi-}$ et la relation :

$$\frac{|V_{10}O_{28}^{vi-}| |H^+|}{|HV_{10}O_{28}^{v-}|} = K = 7,58 \cdot 10^{-7}$$

déterminée précédemment est bien applicable.

L'emploi de la surface potentiométrique a confirmé et complété les résultats que nous avait donnés la courbe de titrage.

Ces faits suffisent à dissiper la dualité de constitution entre hexa et pentavanadates. On doit en réalité ramener les deux catégories au type décavanadique.

Type actuel : décavanadate hexasodique; décavanadate pentasodique; décavanadate tétrasodique.

Type ancien : Pentavanadate trisodique; hexavanadate trisodique; pentavanadate disodique.

Ces résultats coïncident avec ceux que J. BELTRAN et ses collaborateurs ont obtenus récemment, d'une part ceux-ci ont isolé un sel de formule $5 V_2O_5, 3 OK_2, 5 H_2O$ comme sous-produit de la préparation des pervanadates (3), d'autre part, dans une étude de l'évolution du pH de solutions de VO_3NH_4 acidifiées, (5) les courbes de pH présentent des zones bien délimitées correspondant à la formation des décavanadates tétra, penta et hexasodé.

b) *Proportion des divers ions*. — Nous utiliserons la courbe supérieure de la figure 7 (courbe de titrage) car c'est là, en raison des valeurs plus fortes du pH, que la proportion d'ions $V_{10}O_{28}^{vi-}$ assez peu stables, sera la plus élevée par rapport à la concentration totale des espèces décavanadiques.

La mesure de $[H^+]$ doit permettre de connaître les proportions respectives des ions décavanadiques, car la sixième colonne du tableau II donne leur somme et la relation (1) leur rapport, conduisant à deux équations à deux inconnues.

Cependant, en raison des longueurs d'évaluation des aires et aussi pour vérifier les conclusions précédentes, nous allons mener les calculs autrement.

Si les seules espèces en présence sont bien : $HV_{10}O_{28}^{v-}$, $V_{10}O_{28}^{vi-}$ et $V_4O_{12}^{iv-}$, on peut écrire en appelant c la concentration totale en V.

$$\begin{aligned} 10|HV_{10}O_{28}^{v-}| + 10|V_{10}O_{28}^{vi-}| + 4|V_4O_{12}^{iv-}| &= c \\ 5|HV_{10}O_{28}^{v-}| + 6|V_{10}O_{28}^{vi-}| + 4|V_4O_{12}^{iv-}| &= cx \end{aligned}$$

cette dernière relation exprimant la neutralité des charges. On déduit facilement :

$$5|HV_{10}O_{28}^{v-}| + 4|V_{10}O_{28}^{vi-}| = c(1 - x).$$

Cette dernière relation associée avec (1) permet, après mesure de $[H^+]$ de connaître pour chaque valeur de x , les concentrations des espèces décavanadiques.

TABLEAU III

x	$[H^+]$	$\frac{V_{10}O_{28}^{vi-}}{HV_{10}O_{28}^{v-}}$	$\frac{10HV_{10}O_{28}^{v-}}{c}$	$\frac{10V_{10}O_{28}^{vi-}}{c}$	$\frac{4(V_4O_{12}^{iv-})}{c}$
0,52	$74,2 \cdot 10^{-7}$	0,102	0,887	0,090	0,023
0,54	43,7	0,173	0,808	0,139	0,053
0,56	29,6	0,256	0,730	0,189	0,081
0,58	21,9	0,347	0,657	0,228	0,115
0,60	18,7	0,406	0,604	0,245	0,151
0,64	13,5	0,562	0,496	0,280	0,224
0,68	11	0,690	0,412	0,284	0,304
0,72	9,34	0,813	0,339	0,275	0,386
0,80	6,92	1,09	0,213	0,234	0,553
0,88	5,25	1,44	0,111	0,171	0,710
0,92	4,47	1,70	0,068	0,115	0,817
0,96	3,47	2,19	0,029	0,065	0,906

On consultera le tableau III, où les colonnes 4 et 5 représentent les proportions des deux ions décavanadiques pour $c = 0,1$, la proportion d'ions méta $\frac{4(V_4O_{12}^{iv-})}{c}$ est obtenue par différence. A l'aide de ce tableau on a tracé

(fig. 9) les courbes donnant les proportions des trois ions en fonction de x ($x = z$).

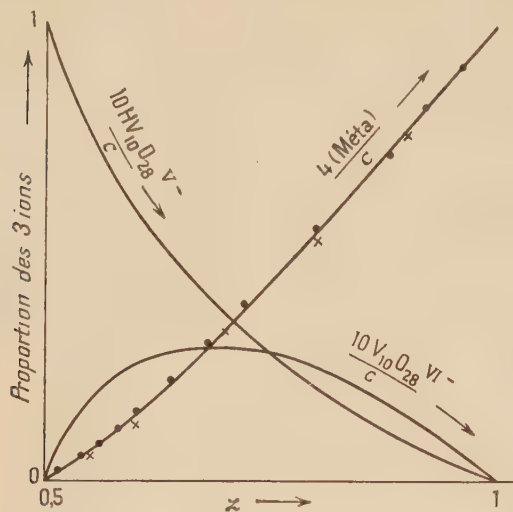


Fig. 9.

3. — Mesures de densité optique.

La densité optique d des solutions a été mesurée à 400 m μ , rapportée à une épaisseur de 1/100 de cm et à une concentration 1 M en V.

A titre de comparaison on a mesuré d pour le décavanadate pentasodique ($x = 0$) et pour le sel hexasodique. Pour ce dernier la mesure a été faite immédiatement après addition à une solution de sel pentasodique, de la moitié de la quantité de NaOH nécessaire pour former le sel hexasodique, car pour un tel rapport, l'évolution est encore lente. On a constaté que les deux valeurs de d étaient très voisines, toutefois d est légèrement supérieure dans le second cas. Dans les conditions envisagées, d est négligeable pour le métavanadate.

Il est alors facile de voir figure 7 que la courbe $d = f(x)$ aurait l'allure AC (en pointillés) si le sel hexasodique n'existait pas à l'équilibre et l'allure ABC si ce sel était parfaitement stable. Elle a en réalité l'allure en trait plein, mais tend à devenir tangente à BC aux fortes valeurs de x , pour lesquelles la proportion d'ions ($V_{10}O_{28}^{VI-}$) devient forte par rapport à $HV_{10}O_{28}^{V-}$ troisième colonne du tableau III.

Cette courbe peut d'ailleurs s'obtenir en multipliant D , densité optique au point A, par la proportion d'ions décavanadiques à la valeur de x considérée, donnée par exemple par la sixième colonne du tableau II, ou la somme des quatrième et cinquième colonnes du tableau III. On remarque que les valeurs ainsi calculées sont légèrement inférieures à la valeur expérimentale aux faibles valeurs de x : ceci provient du fait qu'en réalité comme il a été dit, la densité du sel hexasodique est un peu supérieure à celle du sel pentasodique ce dont on n'a pas tenu compte dans le calcul précédent.

4. — Cinétique de la décomposition du décavanadate hexasodique en métavanadate.

On a montré que l'action de NaOH sur $[HV_{10}O_{28}]^{V-}$ donne naissance instantanément à l'ion hexasodé $[V_{10}O_{28}]^{VI-}$ qui se dégrade lui-même à son tour, mais assez lentement en vanadates incolores, méta, pyro ou ortho suivant l'excès de soude.

Nous nous sommes proposée d'étudier la vitesse de décomposition du décavanadate hexasodique. DÜLLBERG (13) a fait autrefois des recherches analogues dans le même

but par mesure de conductimétrie. Nous emploierons une méthode expérimentale différente et nous nous placerons à pH constant.

a) *Mode opératoire.* — Pour avoir une vitesse de décomposition appréciable, nous avons employé des concentrations assez élevées en NaOH. La concentration en décavanadate non décomposé a été déterminée par mesure de densité optique à 420 m μ , longueur d'onde pour laquelle les densités des autres espèces en présence sont négligeables.

On a opéré à une concentration 0,05 en V et à diverses concentrations en OH $^-$ ($[OH^-]$ varie entre 0,2 et 1,5 M) en ayant soin de maintenir la force ionique constante ($NaOH + ClO_4Na = 1,5 M$).

b) *Interprétation des résultats.* — La concentration en décavanadate restant est proportionnelle à la densité d de la solution au temps t .

Sur la figure 10 on a porté $\log 10 d$ en fonction de t (en minutes) pour les diverses concentrations en NaOH (celles-ci sont indiquées sur les courbes correspondantes).

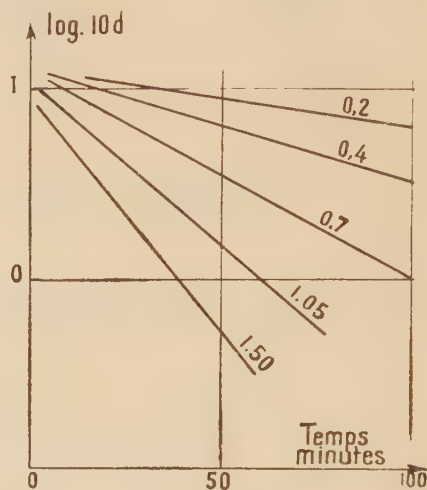


Fig. 10.

On observe que pour chaque concentration en NaOH, la courbe est une droite, ce qui prouve que la réaction est du premier ordre par rapport au vanadium.

En effet, soit x la concentration en V au temps t , la vitesse a pour expression :

$$-\frac{dx}{dt} = kx$$

Il est facile de voir que $\log \frac{do}{d} = kt$.

La pente des droites donne donc k (t étant exprimé en minutes).

2) sur la figure 11 nous avons exprimé $100 k$ en fonction de $[OH^-]$; les points se placent bien sur une droite, la vitesse est donc du premier ordre également par rapport aux ions OH $^-$.

En réalité on devait écrire :

$$-\frac{dx}{dt} = K[OH^-]x$$

(OH $^-$ étant en excès reste pratiquement constant pendant la réaction), la constante k (constante pour $[OH^-]$ donné) étant en réalité $K[OH^-]$, d'après la figure on en déduit $K = 0,0162$.

DÜLLBERG avait opéré avec des concentrations de NaOH du même ordre que celles de V, si bien que x et $|\text{OH}^-|$ variaient en même temps, d'où des erreurs d'interprétation.

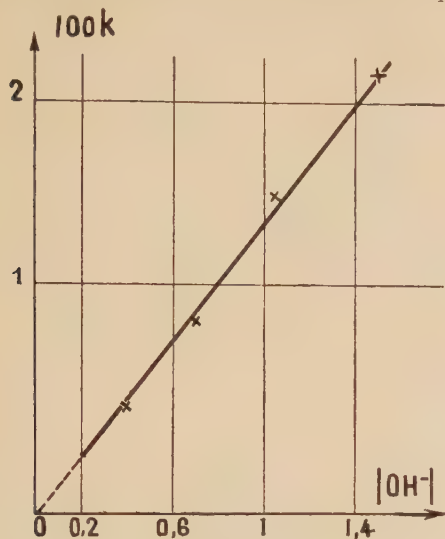


Fig. 11.

Ainsi, la vitesse de dégradation des ions décavanadiques est proportionnelle à la concentration du polyanion et des ions OH^- .

Le domaine de concentration en ions OH^- où cette dégradation devient suffisamment rapide montre la résistance du polyanion à l'action des bases.

CONCLUSION

L'étude de l'acide vanadique et des équilibres cation vanadique- acide vanadique d'une part et décavanadates métavanadate d'autre part nous ont conduit aux conclusions suivantes.

Les solutions d'acide vanadique de couleur orangée ne sont pas toutes des solutions colloïdales comme on le pensait généralement; en milieu pas trop concentré et en particulier en présence d'électrolyte étranger qui exerce une action stabilisatrice on obtient de véritables solutions.

L'acide vanadique a des propriétés basiques faibles, en milieu acide concentré il donne le cation VO_2^+ .

C'est un polyacide, l'application de la méthode de la surface potentiométrique et l'examen des courbes de titrage prouvent qu'il a une structure décacondensée. On est ainsi ramené à un seul type de sel, les penta et hexavanadates déjà signalés sont en réalité des décavanadates. En particulier le sel orangé désigné la plus souvent sous le nom d'hexavanadate trisodique est un décavanadate pentasodique. Ces résultats confirment les récents travaux de H. et F. ROSSOTTI.

L'acide vanadique $\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_6$ possède quatre acidités fortes sur 6 et il n'existe en solution que les trois ions $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}]^{\text{V}-}$, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_2]^{\text{IV}-}$ et $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{\text{VI}-}$. Les deux premiers sont des acides faibles dont nous avons déterminé les constantes de dissociation, le troisième est instable et se décompose à la longue en métavanadate et $\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}^{\text{V}-}$. Sous l'action de la soude, il se dégrade lentement en méta, pyro ou orthovanadate (suivant l'excès de soude) et la réaction est du premier ordre par rapport au vanadium et par rapport aux ions OH^- .

CHAPITRE II

ÉTUDE DES PERVANADATES.

Il est connu depuis longtemps que les vanadates réagissent avec l'eau oxygénée pour donner des composés peroxydés plus ou moins stables qui se manifestent en solution par différentes colorations qui varient suivant les conditions d'acidité, de concentration et de température. De nombreux chimistes, comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction ont essayé de les identifier soit en les isolant, soit en étudiant leurs propriétés en solution. Les résultats obtenus jusqu'à maintenant étaient souvent incomplets ou contradictoires, ce qui s'explique par la difficulté d'isoler ces composés très instables à l'état solide avant qu'ils n'aient subi une décomposition partielle.

Ayant maintenant une vue d'ensemble sur les vanadates, nous avons entrepris une étude aussi complète que possible des pervanadates afin de comparer leurs propriétés (et en particulier leur degré de condensation) à celles des premiers. Nous leur avons appliqué nos méthodes générales d'étude des solutions, procédés qui n'avaient pas été utilisés par nos prédécesseurs dans ce domaine.

Nous ne recherchons pas ici leur véritable structure, mais nous nous attachons à définir leurs propriétés chimiques, leur constitution et leurs domaines d'existence. Sans faire d'hypothèse sur la nature des liaisons qui unissent les atomes d'oxygène aux atomes de la molécule du composé vanadique, nous désignerons les premiers par « oxygènes actifs » et nous les représenterons par σ pour les différencier des autres atomes d'oxygène qui entrent dans la composition de la molécule initiale.

Les pervanadates offrent un double intérêt pratique :

1° ce sont des catalyseurs de la décomposition de l'eau oxygénée comme nous le montrerons dans des recherches ultérieures. Pour cette raison, ce sont sans doute aussi des catalyseurs d'oxydation ;

2° ils sont utilisés en analyse pour la recherche et le dosage colorimétrique du vanadium. Nous préciserons les conditions de dosage.

Nous étudierons successivement les permétavanadates, la cation pervanadyl, les perpyro et les perorthovanadates.

I. — Les permétavanadates.

On désigne ainsi les sels qui dériveraient des métavanadates par fixation d'un ou plusieurs atomes d'oxygène actifs.

On décrit dans la littérature une série de permétavanadates qui furent obtenus pour la première fois par SCHEUER (32) par action de l'eau oxygénée sur les métava-

nadates correspondants. Il leur attribue après analyse la formule $\text{VO}_3\sigma\text{M}$. Un peu plus tard, PISSARJEWSKY (27) par mesure de chaleur de réaction, conclut que les métavanadates réagissent en présence d'un excès d' H_2O_2 avec une deuxième molécule d'eau oxygénée pour donner un sel du type $\text{VO}_32\sigma\text{M}$ ou un complexe $\text{VO}_4\text{M H}_2\text{O}_2$. D'autre part il a vérifié par conductimétrie (28) que les permétavanadates dérivent bien d'un monoacide. Ces résultats sont en contradiction avec ceux que J. BELTRAN (2) a obtenus récemment : après avoir préparé les pervanadates suivant les indications de SCHEUER, il déduit d'une étude conductimétrique de leur solution que ceux-ci sont bicondenses et du type pyrovanadique, on obtiendrait ainsi $\text{V}_2\text{O}_4 (\text{O}_2)_3 \text{H}_2--$ formule qui correspondrait en fait au même rapport $\frac{\text{base}}{\text{V}}$ que celui de SCHEUER, mais à 1,5 σ/V au lieu de 1 σ/V .

Cependant on obtiendrait (3) un composé correspondant au même rapport $\frac{\text{O}}{\text{V}}$ que ceux de SCHEUER à condition d'opérer sans excès d' H_2O_2 .

On peut se demander si les sels ainsi isolés par cristallisation sont vraiment à l'état pur et s'ils ne correspondent pas à des mélanges.

Nous allons aborder la question d'une manière différente en faisant une étude cryoscopique et spectrophotométrique des solutions de permétavanadates ce qui nous renseignera à la fois sur le degré de condensation et sur la composition des ions peroxydés.

A. — Étude cryoscopique.

Nous avons utilisé la cryoscopie dans le sulfate de sodium qui consiste à mesurer les abaissements du point de transition entre le sulfate de sodium anhydre et son décahydrate. Cette méthode mise au point par DARMOIS a été très employée par SOUCHAY et nous avons appliqué exactement son mode opératoire (35).

Cette méthode présente deux avantages sur la cryoscopie classique :

1) l'ion sodium commun au sulfate et au sel étudié n'intervient pas dans la mesure de l'abaissement cryoscopique ;

2) on opère en présence d'un excès d'ions Na^+ si bien que le coefficient d'activité étant pratiquement constant, l'abaissement moléculaire varie presque linéairement en fonction de la concentration et on peut extrapoler à la concentration 0.

On a traité du métavanadate par des quantités croissantes d' H_2O_2 de façon que sa concentration finale soit 0,2 M en V.

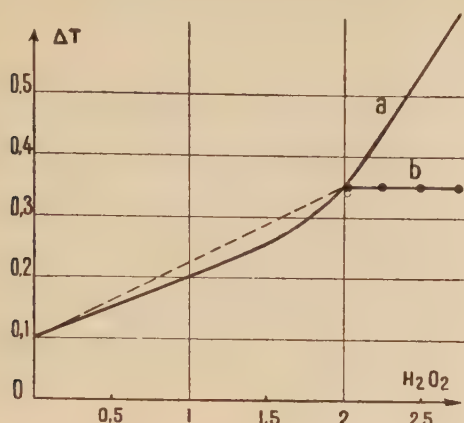


Fig. 1.

On a porté figure 1 l'abaissement ΔT en fonction du nombre de molécules H_2O_2 par atome V. On remarque :

a) que l'abaissement primitif est faible, puisque les métavanadates sont condensés. Cet abaissement augmente lorsqu'on ajoute H_2O_2 , mais si au delà de deux équivalents on retranche l'abaissement de H_2O_2 supposé en excès (l'abaissement moléculaire est de 19 comme nous l'avons mesuré), on obtient un abaissement constant (courbe fig. 1). Ceci prouve qu'il existe un métavanadate à 2 O actifs, que nous écrirons $\text{VO}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et qu'il n'existe pas de permétavanadate plus riche en O actif que celui-là ;

b) d'après la courbe de la figure 1' qui donne l'abaissement moléculaire en fonction de la concentration en V, de solutions de perméta à 2 O actifs, celui-ci semble normal, c'est une preuve que le permétavanadate n'est pas condensé contrairement au métavanadate.

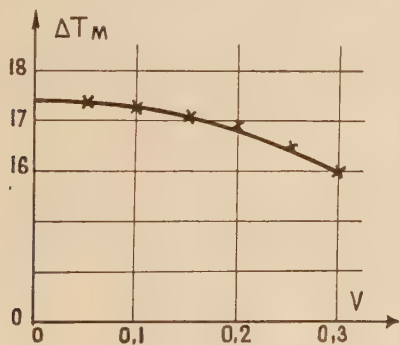


Fig. 1'.

On pourrait s'étonner que l'abaissement ne varie pas linéairement entre 0 et 2 équivalents d' H_2O_2 . Ceci est dû à ce que l'ion $[\text{VO}_3\text{O}]^-$ a des propriétés acides (nous verrons que par action des bases il donne des perpyrovanadates) ce fait correspond sans doute aux observations de J. BELTRAN⁽²⁾, selon lesquelles l'addition d' H_2O_2 s'accompagne d'un abaissement de pH. Par conséquent, si l'ion peroxydé se trouve en présence d'un excès de métavanadate, l'acidification de celui-ci conduira au décavanadate orangé qui comme nous l'avons déjà vu est

très stable ; étant 10 fois condensé, il tend de ce fait à diminuer l'abaissement. Ce phénomène se produira :

α) si H_2O_2 n'est pas en quantité suffisante pour former le permétavanadate d'où un abaissement continuellement trop faible jusqu'à 2 équivalents d' H_2O_2 .

β) si le métavanadate, à quelque moment du mélange, a pu se trouver en excès par rapport à H_2O_2 , ce qui arrive lorsqu'on verse H_2O_2 dans le métavanadate. Une fois formé le décavanadate très stable ne peut plus réagir pour réaliser l'équilibre définitif. C'est pourquoi il est nécessaire de suivre l'ordre inverse d'addition des réactifs.

Nous allons montrer que ces explications sont vérifiées par la spectrophotométrie.

B. — Étude spectrophotométrique.

Nous avons titré à diverses longueurs d'onde du métavanadate par H_2O_2 .

Pour vérifier l'existence exclusive du permétavanadate à 2 o, on a établi pour $c = 0,01$ en V les spectres de mélanges à 0, 1, 2 et 5 H_2O_2 pour 1 V. Le spectre du mélange à 1 H_2O_2 se place exactement entre les spectres du méta seul (0 H_2O_2) et du métavanadate renfermant un excès d' H_2O_2 (5 H_2O_2).

Par exemple sur la figure 2, on a placé les points expérimentaux sur la courbe obtenue à partir de cette hypothèse (courbe 2).

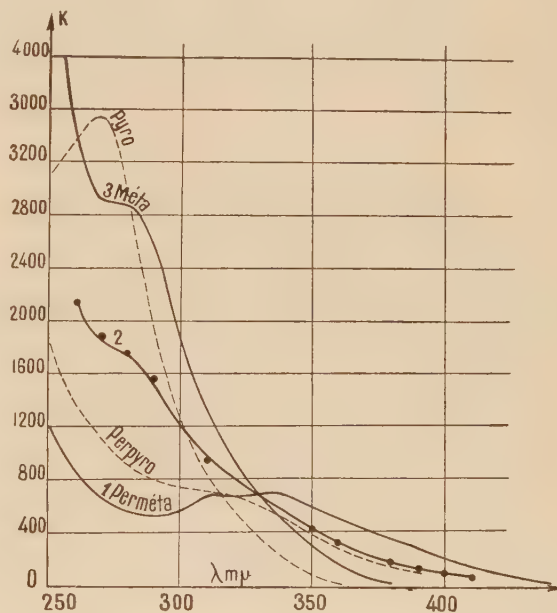


Fig. 2.

Les difficultés signalées apparaissent lorsqu'on augmente la concentration en V : au delà de $c = 0,05$ en V, car cet accroissement favorise l'apparition des décavanadates condensés, qui perturbent les observations.

La figure 3 sur laquelle on a porté d en fonction du nombre d'équivalents d' H_2O_2 par atome V prouve qu'à 370 $\text{m}\mu$, d devient bien constante au delà de 2 équivalents, mais sa variation n'est pas linéaire entre 0 et 2 équivalents : d est constamment supérieure à la valeur attendue (courbe en...), la quantité de décavanate produite ne doit pas être élevée, mais les discordances sont amplifiées par l'absorption du décavanadate, bien supérieure à celle des méta et permétavanadate dans la région 340-400 $\text{m}\mu$.

On remarque :

1) que le spectre limite est presque atteint pour une concentration 0,01 en H_2O_2 : la faible différence d'avec le spectre de la solution 0,02 en H_2O_2 provient d'une légère dissociation ;

2) pour les concentrations en H_2O_2 inférieures, le spectre est intermédiaire entre la courbe 0,02 et la courbe 0 (qui comme on sait appartient au cation non peroxygéné VO_2^+). Ceci est visible par la courbe 0,005 où, aux $\lambda > 380 m\mu$ (pour lesquelles VO_2^+ est peu absorbant) les k sont sensiblement la moitié de ceux de la courbe 0,02 (k coefficient d'absorption).

La formation de ce composé ayant lieu pour un excès assez fort d'acide, il était à présumer que sa nature était celle d'un cation analogue à VO_2^+ rencontré chez les vanadates. On aurait donc :



(puisque X ne renferme qu'un seul O par atome V).

B. — Détermination de la nature du composé.

1. — Principe.

Soit α la proportion de V à l'état de cation X ; on doit avoir d'après l'équilibre précédent :

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = K \frac{[H^+]^q}{[H_2O_2]}$$

soit :

$$\log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \log K + q \log H^+ - \log [H_2O_2] \quad (1)$$

a) Si l'on opère à H_2O_2 en excès constant, $\log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ en fonction de $\log [H^+]$ doit être une droite de pente q ; cette droite doit être la même quelle que soit c , concentration en V total si (selon toute probabilité) X n'est pas condensé ;

b) si on trace ces droites pour diverses valeurs de $[H_2O_2]$, elles doivent s'écarter d'une quantité $\Delta \log [H^+]$ telle que :

$$\frac{\Delta \log [H^+]}{\Delta \log [H_2O_2]} = \frac{1}{q}$$

proportion facile à établir en dérivant (1) et tenant compte que $\Delta \log K = 0$ et $\Delta \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 0$, puisque l'écart des courbes s'évalue à α constant.

2. — Mesures.

a) Pour déterminer α on a mesuré k pour $\lambda = 470 m\mu$ ou l'absorption de $[VO_3 2o]$ est très faible par rapport à celle de X, soit 20 contre 284, pour $c = 0,02$ d'où

$$\alpha = \frac{k - 20}{284 - 20}$$

Ces chiffres doivent être un peu modifiés si $c = 10^{-3}$, au lieu de 0,02 comme précédemment, et l'on a :

$$\alpha = \frac{k - 13}{271 - 13}$$

b) $[H_2O_2]$ concentration en H_2O_2 libre est égale à la concentration en H_2O_2 totale introduite au départ, diminuée de celle combinée au vanadium et qui varie de $2c$ ($\alpha = 0$) à c ($\alpha = 1$) ; nous prendrons en moyenne $1,5c$: la faiblesse de ce terme devant la quantité totale fait que l'erreur introduite (même si $c = 0,02$) n'est pas très forte.

c) $[H^+]$ concentration en H^+ libre est égale à la concentration en acide total introduit au départ, diminuée de celle combinée : qac , que nous prendrons en moyenne égale à c .

3. — Résultats.

Ils sont représentés sur les tableaux ci-contre et figure 6 :

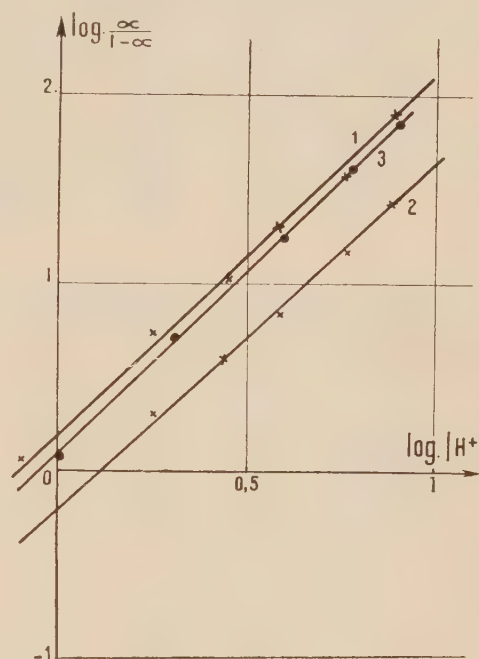


Fig. 6.

a) la comparaison des droites 1 et 3 montre bien que X n'est pas condensé, alors que les c sont dans un rapport de 20, leur écart est faible, il existe toutefois de faibles écarts, les concentrations en H_2O_2 n'étant pas exactement les mêmes ;

b) la pente des droites (1) (2) (3) est de : 1,92 ; 1,87 ; 1,95, chiffres voisins de 2 donc $q = 2$. Ces chiffres inférieurs proviennent sans doute de ce qu'on a pris pour $[H_2O_2]$ une valeur moyenne ;

c) entre (1) et (2) $\Delta \log [H_2O_2] = \log \frac{0,37}{0,12} = 0,47$. Les droites doivent donc être séparées par un écart

$$\Delta \log [H^+] = \frac{0,47}{2} = 0,235.$$

Or, on trouve des valeurs comprises entre 0,22 et 0,245.

Tous ces faits plaident bien en faveur de l'existence, en milieu acide d'un cation unique de structure $[VO_2 o]^+$ formé à partir du permétavanadate suivant la réaction :



$$1) c = 0,1 \cdot 10^{-2} \quad ClO_4H + ClO_4Na = 1 \quad H_2O_2 = 0,1.$$

ClO_4H	α	$\frac{10 \alpha}{1 - \alpha}$	$\log \frac{10 \alpha}{1 - \alpha}$	$\log 10 [H^+]$
—	—	—	—	—
0,1	0,110	1,23	0,090	0
0,2	0,348	5,33	0,726	0,3
0,4	0,639	17,7	1,248	0,6
0,6	0,802	40,5	1,608	0,77
0,8	0,871	67,5	1,830	0,9

2) $c = 2.10^{-2}$ H_2O_2 0,40 H_2O_2 libre = 0,37.

ClO_4H libre	α	$\frac{10\alpha}{1-\alpha}$	$\log \frac{10\alpha}{1-\alpha}$	$\log 10 H^+ $
0,08	0,040	0,416	-0,38	0,1
0,18	0,171	2,36	0,313	0,255
0,28	0,287	4,02	0,604	0,447
0,38	0,406	6,83	0,834	0,580
0,58	0,598	14,8	1,17	0,763
0,78	0,730	27,0	1,43	0,892

3) $c = 2.10^{-2}$ H_2O_2 0,15 H_2O_2 libre = 0,12.

ClO_4H libre	α	$\frac{10\alpha}{1-\alpha}$	$\log \frac{10\alpha}{1-\alpha}$	$\log 10 H^+ $
0,08	0,102	1,13	0,053	0,1
0,18	0,350	5,38	0,730	0,255
0,28	0,555	10,6	1,026	0,447
0,38	0,673	20,5	1,310	0,580
0,58	0,994	38,5	1,585	0,763
0,78	0,888	79,2	1,898	0,892

La structure du cation pervanadyl semble donc définitivement établie. Les résultats de notre étude spectrophotométrique excluent l'existence de polyvanadate peroxydés, du type de celui que J. BELTRAN, A. CASTANO et F. CASTANO (3) prétendent avoir isolé.

Quant au dosage colorimétrique de V par H_2O_2 , nous pouvons préciser et expliquer les conditions de sensibilité que différents auteurs (40) (43) (12) avaient trouvées d'une manière empirique, elles sont les suivantes :

1) la concentration en acide ne doit pas être trop élevée ($H^+ \leq 2$ N), cela coïncide bien avec nos observations, puisque le cation est entièrement formé pour une concentration 1 N en acide.

2) l'intensité de la coloration diminue lorsqu'on augmente la concentration en H_2O_2 , nous pouvons en donner l'explication : H_2O_2 en excès favorise la formation du permétavanadate jaune à 2 o au détriment du cation qui ne renferme qu'un oxygène actif, dans les conditions d'acidité voulues, une concentration de 2 molécules d' H_2O_2 par atome V suffit largement pour obtenir la densité optique maxima.

III. — Les perpyrovanadates.

Plusieurs auteurs ont signalé l'existence de pyrovanadates peroxydés de coloration jaune. MELIKOFF et PISSARJEVSKY (32) avaient isolé des composés de formule $V_2O_{11}M_4$. Plus récemment J. BELTRAN et R. TRUJILLO (2) dans des travaux que nous avons déjà cités ont fait cristalliser et ont étudié en solution des composés peroxydés du type pyrovanadique.

Nous avons essayé de mettre en évidence les perpyrovanadates en solution et nous avons également étudié de la même manière la région comprise entre méta et pyrovanadate.

A. — Existence des perpyrovanadates à 2 o.

Étude spectrophotométrique. — A cause de la facile décomposition de ces pervanadates, donnant des bulles d'oxygène, nous avons été obligée de prendre des précautions et d'opérer dans des cuves de 1 cm, dont la facile manipulation fait que l'on peut remplacer souvent la solution par une solution fraîche. Il a fallu choisir les concentrations en conséquence.

La figure 6 représente les spectres (entre 290 et 360 $m\mu$) du pyrovanadate $V 10^{-3}$ M seul ou en présence de H_2O_2 (épaisseur des cuves $l = 1$ cm). La courbe à 10^{-3} M en H_2O_2 est exactement intermédiaire entre celle du pyrovanadate et celle à 5.10^{-3} H_2O_2 où la formation du persel doit être complète. Il faut donc conclure à l'existence d'un perpyrovanadate à 2 o actifs.

On a confirmé ces résultats par titrage, à l'aide de H_2O_2 , de solutions 5.10^{-3} à 360, 370 et 380 $m\mu$ ou de solutions

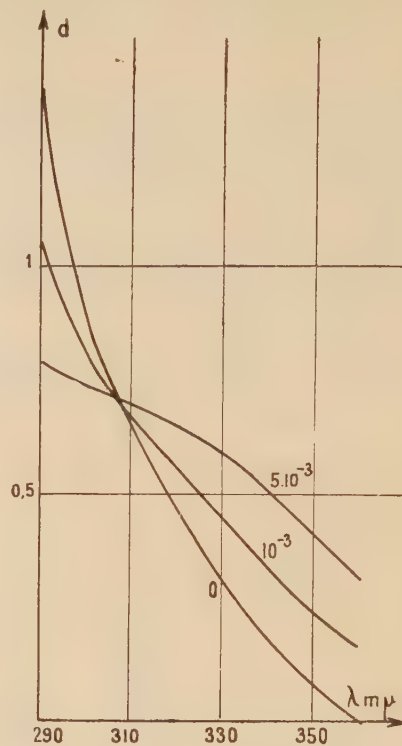


Fig. 7.

0,01 à 400 $m\mu$ ($l = 1$ cm). On obtient des points d'équivalence nets pour le rapport $\frac{H_2O_2}{V} = 2$ (fig. 8). Aux concen-

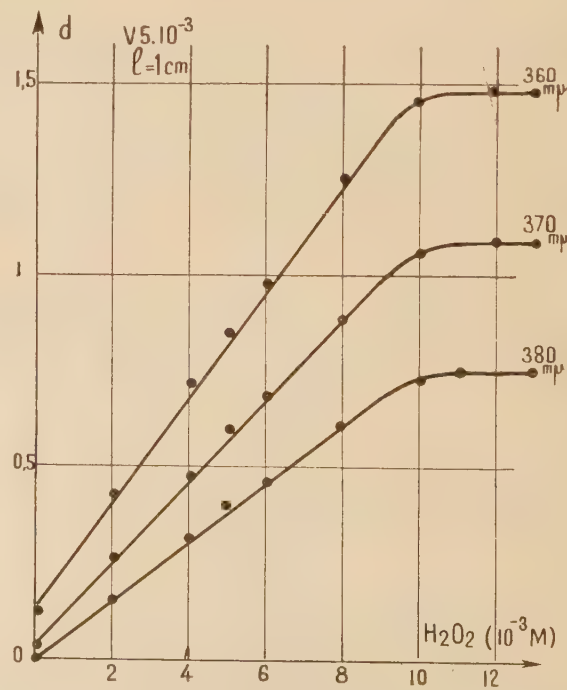


Fig. 8.

trations les plus fortes en V (fig. 9) la densité optique

continue à croître par addition de H_2O_2 : il n'est pas exclu que des persels plus riches en *o* puissent prendre naissance.

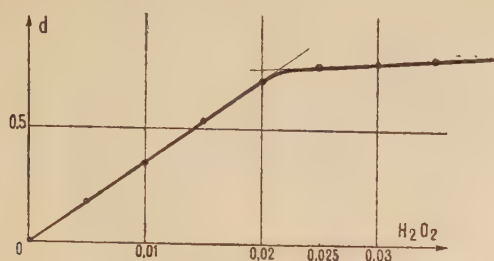


Fig. 9.

B. — Existence de perpyrovanadates à 3 *o*.

On a effectué un titrage cryoscopique du pyrovanadate par H_2O_2 en milieu salin; on a choisi cette fois l'eutectique NO_3K — eau ce qui a permis d'opérer à une température plus basse (vers -3°) que celle du point de transition de SO_4Na_2 . Dans ce dernier milieu en effet, la décomposition du persel n'est pas négligeable.

On a titré $V_2O_7K_4$ 0,2 M par H_2O_2 10 M et porté les abaisséments lus en fonction du nombre d'équivalents H_2O_2 par atome gramme de V (fig. 10).

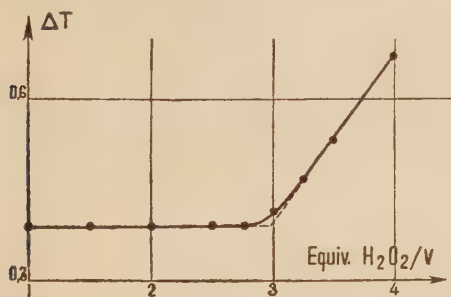


Fig. 10.

On voit que l'abaissement reste constant jusqu'à addition de 3 H_2O_2 , s'il n'existait que des perpyrovanadates à 2 *o*, il se mettrait à croître après addition de deux équivalents. De plus, cet abaissement est normal (abaissement moléculaire voisin de 19,5), au départ les ions pyrovanadiques sont entièrement sous la forme monomère, et l'abaissement restant constant jusqu'à 3 équivalents, il est ainsi prouvé que les perpyrovanadates à 2 *o* et 3 *o* actifs ne sont pas condensés.

Au delà de 3 H_2O_2 , l'abaissement est sensiblement celui de H_2O_2 en excès (ainsi entre 3,5 et 4, soit 0,1 molécule H_2O_2 en excès, on trouve 0,14 alors que H_2O_2 seule à la même concentration eut donné 0,165) : il n'existe donc pas de perpyrovanadate renfermant plus de 3 *o*.

Le composé à 3 *o* actifs ne serait stable qu'en milieu concentré en raison de l'équilibre :



c'est sans doute à cause de cette instabilité que les auteurs précédemment cités (24) (2) trouvent un nombre d'*o* actifs toujours inférieur à 3. Le composé à 3 *o* est difficile à déceler en solution où il se décompose très rapidement et il est sans doute encore plus difficile à isoler.

C. — Existence de composés intermédiaires entre perméta et perpyrovanadates.

Les perpyrovanadates pouvant exister sous la forme $V_2O_7Na_4$, il était logique d'envisager l'existence de « pyrovanadates acides » du type $V_2O_7HNa_3$; des travaux récents (21) montrent effectivement leur présence dans les solutions vanadiques, mais en faible proportion. Nous avons voulu savoir s'il existait les composés peroxydés correspondants. Voici comment nous avons procédé :

1. — Titrage du permétavanadate par KOH.

Nous avons titré, dans NO_3K des solutions de métavanadate de potassium 0,2 V, renfermant différentes concentrations en H_2O_2 par KOH 5N. Nous avons porté figure 11, les abaisséments cryoscopiques en fonction du nombre d'équivalents de base.

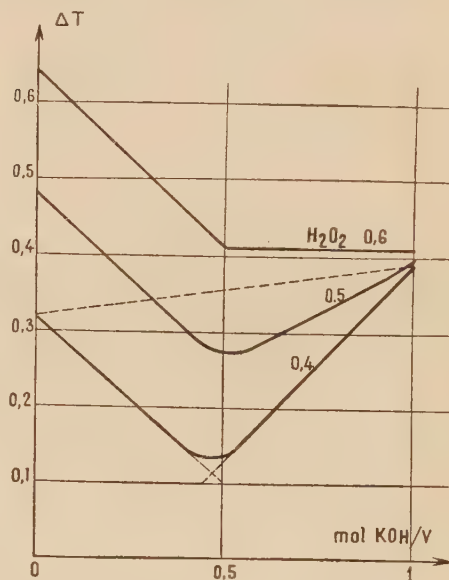


Fig. 11.

a) Solution 0,4 en H_2O_2 . — x représente le nombre d'équivalents de base par atome V ajoutés, $x = 0$ et $x = 1$ correspondent respectivement aux perméta et perpyrovanadate à 2 *o*. En conséquence les abaisséments relatifs aux points intermédiaires devraient se placer sur la ligne en pointillés, ce qui est loin d'être le cas : on observe un minimum net pour $x = 0,5$, prouvant l'existence d'un composé à plusieurs atomes V.

b) Solution 0,6 en H_2O_2 . — Le même composé est mis en évidence, car pour $x < 0,5$ la différence d'ordonnées avec la courbe précédente correspond à 0,2 M d' H_2O_2 en excès; au delà, les conditions sont propices à la formation du perpyrovanadate à 3 *o*, aussi tend-on vers un abaissement normal.

c) Solution 0,5 en H_2O_2 . — La courbe est intermédiaire entre les deux précédentes, mais la branche située entre $x = 0,5$ et $x = 1$ n'est pas rigoureusement linéaire.

2. — Recherche du nombre d'*o* actifs.

L'existence probable d'un composé d'acidité intermédiaire entre perméta et perpyrovanadate étant ainsi mise en évidence, nous avons déterminé le nombre d'*o* actifs qu'il renferme.

Pour cela, nous avons titré dans l'eutectique NO_3K — eau, par H_2O_2 un mélange méta-pyrovanadate 0,2 en V, et correspondant à $x = 0,5$; la figure 12 représente l'abaissement cryoscopique en fonction du nombre de molécules

de H_2O_2 par atome V. On obtient 2 branches : celle de gauche est peu inclinée, car pour 0 H_2O_2 on part d'un mélange méta- + pyro, et le métavanadate est condensé ; un minimum a lieu pour 2 équivalents, puis l'abaissement se remet à croître en raison de H_2O_2 libre en excès.

Le composé renferme donc 2 o actifs par V.

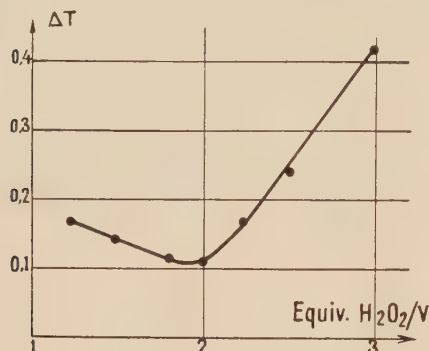


Fig. 12.

3. — Recherche du degré de condensation.

Dans ce but, on pourrait utiliser l'abaissement obtenu dans NO_3K , mais nous avons craint que l'exactitude ne soit pas suffisante, parce que la force ionique apportée par le milieu étudié n'est pas faible vis-à-vis du sel de fond.

Aussi avons nous opéré dans SO_4Na_2 ; (dans ce dernier cas la concentration en SO_4Na_2 dans la solution est de 3 M du fait de sa solubilité alors qu'elle n'est que de 1 M avec NO_3K), les mesures sont possibles sans crainte de décomposition pendant la durée des mesures, car nous avons opéré sans excès de H_2O_2 .

La figure 13 représente le titrage par NaOH 5 N de permétavanadate 0,3 M en V (le composé renferme 2 o actifs comme le permétavanadate). On a porté en ordonnée l'abaissement moléculaire ΔT_M en fonction de x . On remarque que ΔT_M en $x = 0,5$ est bien sensiblement la moitié d'un abaissement normal.

Le sel est donc un perpyrovanadate acide à 2 o actifs, soit $\text{V}_2\text{O}_7 \text{H Na}_3, 4 \text{ o}$.

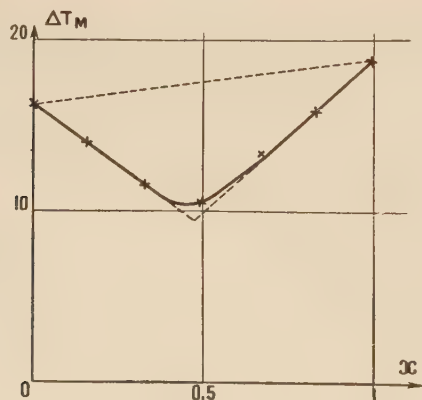


Fig. 13.

D. — Étude plus complète de la région comprise entre le perméta et le perpyrovanadate au moyen des courbes de titrage.

Nous allons maintenant préciser les conditions d'équilibre des 3 ions peroxydés.

1. — Allure générale des courbes de titrage.

Dans les essais préliminaires nous avons titré du métavanadate 0,05 en V en milieu ClNa 1 M et en présence de H_2O_2 à diverses concentrations ; la figure 14 représente le pH en fonction de x équivalents de NaOH par atome V.

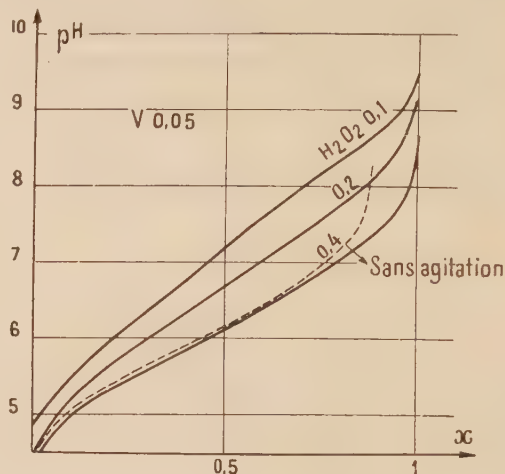


Fig. 14.

a) La courbe relative à H_2O_2 0,1 et qui traduit le passage perméta à 2 o $\rightarrow$ perpyro à 2 o n'a pas une allure normale. Sa pente est élevée et tout se passe, comme si nous étions en présence de 2 processus de titrage consécutifs. Ce comportement s'explique parfaitement à la lumière des informations précédentes : formation d'un composé intermédiaire correspondant stoechiométriquement à $x = 0,5$. Ce composé est obligatoirement condensé (à cause de la valeur fractionnaire de x) ; sa stabilité croîtra donc avec la concentration en V ; c'est ce que montre la courbe de la figure 16 relative à $V = 0,1$ avec $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,2$ où un point d'inflexion en $x = 0,5$ se dessine nettement.

b) La pente de la courbe relative à H_2O_2 0,4 correspond à une allure plus normale : c'est-à-dire l'indice d'un processus de neutralisation normal, sans formation d'ion condensé.

Pour montrer l'importance des précautions que nous avons indiquées pour une interprétation correcte des résultats au premier paragraphe, nous avons représenté en pointillé sur la figure 14 la courbe obtenue sans précautions spéciales (sans agitation au moment d'addition d' H_2O_2) : le point d'équivalence est avancé par formation de décavanadate qui n'agit que lentement sur NaOH .

c) La pente de la courbe relative à H_2O_2 0,2 est intermédiaire entre les 2 précédentes, ainsi qu'on doit s'y attendre.

Par conséquent la neutralisation du perméta à 2 o se fait bien en accord avec la cryoscopie en produisant un perpyrovanadate à 2 o et 3 o suivant la proportion de H_2O_2 .

Il se forme intermédiairement un perpyrovanadate acide, qui se trouve détruit soit par dilution (puisqu'il est condensé) soit par un excès de H_2O_2 (puisqu'il ne renferme que 2 o).

2. — Titrages en présence d'un fort excès de H_2O_2 .

Comme nous l'avons dit, la pente $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta x}$ ne présente pas d'anomalie. C'est l'indice d'un processus normal de neutralisation sans formation d'ion condensé. Cependant le pH varie en fonction de l'excès de H_2O_2 , en accord avec une réaction de neutralisation du type :



ce qui doit donner s'il en est ainsi: $\frac{\delta pH}{\delta \log [H_2O_2]} = -1$ (formule qui se déduit aisément de la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre ci-dessus).

Le métavanadate était 0,01 en milieu NaCl 1 M et les concentrations en H_2O_2 introduite étaient 0,07; 0,14 et 0,28 soient en $x = 0$; 0,05; 0,12 et 0,26 en H_2O_2 libre, puisque 2 H_2O_2 par V entrent dans la formation du permétavanadate (fig. 15). La concentration en H_2O_2 libre diminue encore en cours de titrage, puisqu'en $x = 1$, 3 H_2O_2 par atome V ont réagi. Malgré cela, nous la supposons constante et égale aux chiffres que nous venons de donner.

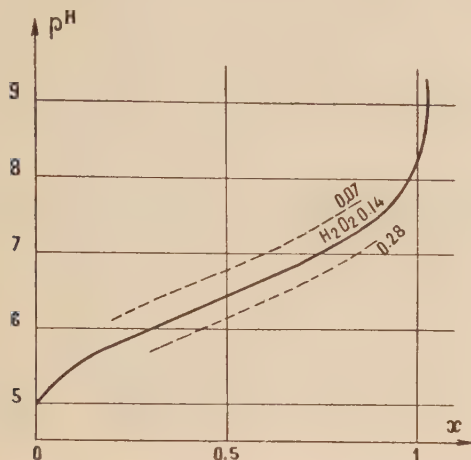


Fig. 15.

Les ΔpH entre les courbes consécutives 0,07-0,14 et 0,14-0,28 (fig. 9) devraient donc être respectivement -0,38 et -0,33; on trouve en moyenne -0,36 et -0,31 ce qui justifie bien les hypothèses précédentes.

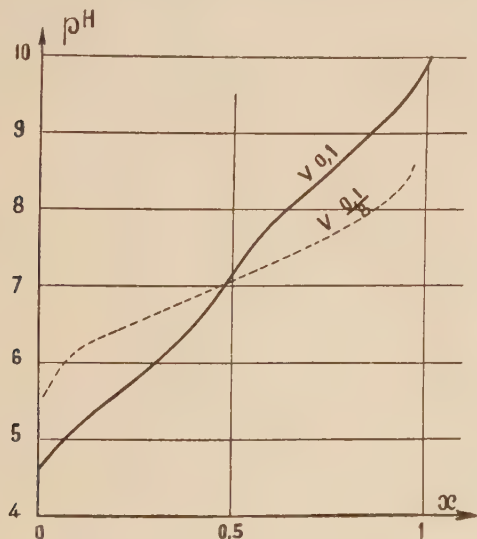


Fig. 16.

3. — *Titration en solution concentrée et pour un rapport $\frac{H_2O_2}{V} = 2$.*

Les courbes sont représentées figure 16 en milieu ClNa 1 M, pour les concentrations en V de 0,1 et $\frac{0,1}{8}$.

Appelons pour simplifier :

M la concentration du permétavanadate à 2 o;

P la concentration du perpyrovanadate à 2 o;

X la concentration de l'ion perpyroacide $[V_2O_7H_4O]^{---}$

K_x la constante de l'équilibre

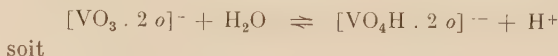


entre les trois ions précédents :

$$\text{soit} \quad K_x = \frac{X}{PM} \quad (2')$$

y le rapport $\frac{P}{M}$ pour une valeur donnée de x;

K la constante de l'équilibre de neutralisation :



soit

$$K = \frac{P[H^+]}{M} \quad (3')$$

a) *Détermination de K.* — En vertu de (2') K obéit à tout moment à la relation

$$pH = -\log K + \log \frac{P}{M} \quad (4)$$

Considérons le point en $x = 0,5$: il correspond stoechiométriquement à $[V_2O_7H_4O]^{---}$, qui d'ailleurs se trouve dissocié en partie suivant (2). Quelle que soit l'importance de cette dissociation, elle est telle que $P = M$ d'après (2), donc :

$$pH = -\log K.$$

La mesure du pH en $x = 0,5$ donne $-\log K$, tout comme si l'équilibre (1) n'existait pas. On a ainsi

$$pH = 7,15 = -\log K$$

(courbe en pointillé figure 16).

b) *Détermination de K_x .* — En exprimant comme d'ordinaire que la somme des concentrations totales en V est égale à c, ainsi que la neutralité des charges, on obtient aisément :

$$M + P + 2 X = c \quad (5)$$

$$M + 2 P + 3 X = c (1 + x) \quad (6)$$

(5) et (6) forment 2 relations à trois inconnues P, M, X; la troisième relation est donnée par le rapport $\frac{P}{M} = y$ qui peut être calculé par mesure de pH à partir de (4) puisque log K est maintenant connu.

On obtient ainsi facilement :

$$M = c \frac{2x-1}{y-1}$$

$$P = yc \frac{2x-1}{y-1}$$

$$X = c (1-x) - c \frac{2x-1}{y-1}$$

d'où suivant (1') :

$$K_x = \frac{1-x-\frac{2x-1}{y-1}}{\left(\frac{2x-1}{y-1}\right)^2 yc}$$

Voici les résultats obtenus pour $c = 0,1$ concentration à

laquelle les circonstances sont le plus favorables à l'apparition de l'ion condensé.

x	pH	pH — pK	y	K_x
0,1	5,15	— 2	$\frac{1}{100}$	156
0,2	5,57	— 1,58	$\frac{1}{38}$	211
0,3	6,07	— 1,13	$\frac{1}{13,5}$	194
0,4	6,55	— 0,60	$\frac{1}{4}$	201
0,6	7,80	0,65	$\frac{4,47}{14,2}$	234
0,7	1,30	1,15	$\frac{14,2}{43,7}$	211
0,8	8,79	1,64	$\frac{43,7}{159}$	216
0,9	9,35	2,20		200
Moyenne :				200

4. — Détermination de la stabilité du perpyrovanadate à 3 o.

En plus des notations précédentes, appelons : P' la concentration du perpyrovanadate à 3 o.

Cette dernière était certainement très faible, ou même pratiquement nulle dans les mélanges à rapport $\frac{H_2O_2}{V} = 2$.

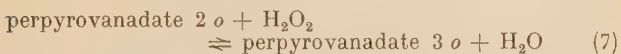
Lorsque le rapport croît, les relations précédentes en particulier (3') subsistent, mais la teneur en P' n'étant plus négligeable, il faut tenir compte de l'équilibre :

$$\frac{P' [H^+]}{M [H_2O_2]} = K' \quad (7)$$

qui découle de (1).

K' s'évalue à partir de la courbe figure 15 (V 0,01) relative à une concentration d' H_2O_2 au départ de 0,14 soit $(H_2O_2) = 0,115$ pour $x = 0,5$, degré de neutralisation pour lequel $pH = 6,41$ d'où $K' = 339 \cdot 10^{-8}$.

De (2') et (6) on peut facilement déduire K_0 , constante de l'équilibre :



$$\text{car} \quad K_0 = \frac{P'}{P [H_2O_2]} = \frac{K'}{K} = \frac{339 \cdot 10^{-8}}{7,08 \cdot 10^{-8}} = 47,8 \quad (7')$$

Conséquence. — A titre d'exemple, évaluons le degré de dissociation α du perpyrovanadate à 3 o en perpyrovanadate à 2 o et en H_2O_2 .

Soit c la concentration en V total et supposons le rapport $\frac{H_2O_2}{V}$ réalisé stoechiométriquement (soit 3) pour la formation du perpyrovanadate à 3 o ($x = 1$ bien entendu).

Il est facile de voir d'après (7') que

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = 47,8 c$$

Ceci donne $\alpha = 0,82$ pour $c = 0,005$ concentration que nous avons le plus fréquemment utilisée en spectrophotométrie.

$\alpha = 0,27$ pour $c = 0,2$ concentration utilisée en cryoscopie. Cependant l'abaissement dans NO_3K d'une solution correspondant stoechiométriquement au perpyrovanadate à 3 o est à peine supérieur à celui du perpyrovanadate à 2 o ce qui prouve que α doit décroître aux basses températures ou du moins dans le milieu où se fait la cryoscopie.

5. — Proportion des formes en présence.

Conservant les mêmes notations que précédemment, appelons q le rapport $\frac{H_2O_2}{V}$ utilisé au départ.

$$(1') \text{ et } (7') \text{ deviennent } \frac{X}{PM} = 200 \text{ et } \frac{P'}{P} = 47,8 [H_2O_2]$$

auxquelles il faut joindre :

$M + 2 X + P + P' = c$ exprimant la conservation en V;
 $M + 3 X + 2 P + 2 P' = c(1 + x)$ exprimant la neutralité de la solution.

$2 M + 4 X + 2 P + 3 P' = qc - [H_2O_2]$ exprimant la conservation en H_2O_2 .

Il est intéressant de connaître à tout moment la proportion de V à l'état d'un des composés précédents soit :

$$\frac{M}{c} \quad \frac{2X}{c} \quad \frac{P}{c} \quad \frac{P'}{c} \quad \frac{H_2O_2}{c}$$

que nous désignerons par :

$$\bar{M} \quad \bar{X} \quad \bar{P} \quad \bar{P}' \quad |H_2O_2|$$

Les équations précédentes deviennent, en remplaçant les lettres par leur valeur et faisant $c = 0,05$, concentration à laquelle nous voulons étudier ces équilibres et $q = 3$:

$$\begin{aligned} \bar{M} + \bar{X} + \bar{P} + \bar{P}' &= 1 \\ \bar{M} + 1,5 \bar{X} + 2\bar{P} + 2\bar{P}' &= 1 + X \\ 2\bar{M} + 2\bar{X} + 2\bar{P} + 3\bar{P}' &= 3 - |H_2O_2| \\ \frac{\bar{X}}{\bar{P} \bar{M}} &= 20 \quad \frac{\bar{P}'}{\bar{P}} = 2,4 |H_2O_2| \end{aligned}$$

d'où l'on peut tirer

$$\bar{P} \bar{M} \bar{P}' \bar{X}$$

Les résultats sont représentés figure 12. On y remarque entre autres qu'à $c = 0,05$ et $q = 3$:

1) la formation du perpyrovanadate à 3 o en $x = 1$ est loin d'être complète, malgré que le rapport soit stoechiométrique;

2) le perpyrovanadate acide ($x = 0,5$) n'est dégradé qu'à raison de 50 %. Il le serait encore moins si c était plus élevé ou si $q = 2$, pour $c = 0,05$ et $q = 2$ il n'y en a que 20 % de dégradé.

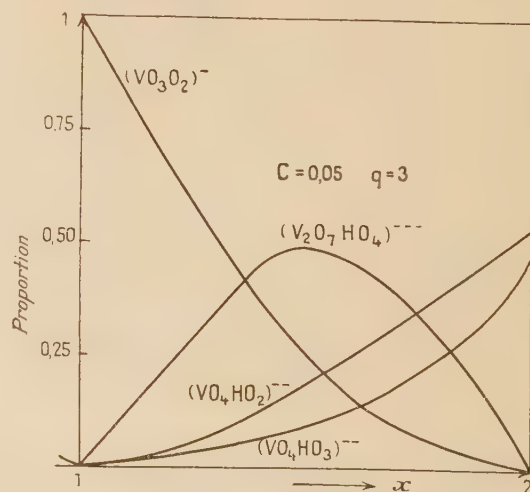


Fig. 17.

La formation du perpyrovanadate acide est donc favorisée comme on pouvait le prévoir par une concentration

élevée en V et au contraire un excès d' H_2O_2 a pour effet de la rétrograder en déplaçant l'équilibre vers les perpyrovanadates à 3 o.

Il faut rapprocher le perpyrovanadate acide du composé de formule $\text{V}_5\text{O}_{26}\text{K}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ isolé par PISSARJEWSKY (28) et auquel il attribue la constitution d'un sel double de perpyro et permétavanadate. Sa constitution est en effet très voisine de celle du perpyroacide puisque sa formation aurait lieu pour $x = 0,6$ au lieu de 0,5.

Conclusion.

Contrairement à ce qu'on pensait jusqu'à présent les ions perpyrovanadiques ne sont pas condensés comme les pyrovanadates pour lesquels il y a équilibre entre la forme condensée et la forme monomère.

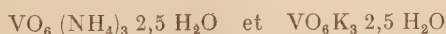
La cryoscopie nous a permis de mettre en évidence deux variétés de perpyrovanadates, l'un à 2 o actifs et l'autre à 3 o actifs, le second étant stable seulement en présence d'un excès d'eau oxygénée.

Le pK de transformation du perméta en perpyrovanadate a pour valeur 7,15, il est un peu inférieur au pK de transformation du méta en pyro qui est environ de 8,5 ce qui montre un caractère légèrement plus acide par rapport aux vanadates.

Enfin, fait assez remarquable, il existe en solution en proportion notable un perpyrovanadate acide intermédiaire entre le perméta et le perpyro, ce composé est bicondensé contrairement au perpyro et il ne renferme que 2 o actifs par atome V. Sa formation est favorisée par une forte concentration en V et contrecarrée par un excès de H_2O_2 .

III. — Étude de la région plus alcaline que le perpyrovanadate.

D'après la littérature, il existe dans la région plus alcaline, des perorthovanadates qui correspondent aux orthovanadates dont les propriétés sont bien connues. Si les chimistes ne sont pas d'accord sur la composition de ces persels, il est en tout cas certain qu'il en existe une série de couleur bleue. Les travaux les plus anciens sur ce sujet sont ceux de MELIKOFF et JELSCHANINOFF (23) qui ont isolé les sels bleus



et un autre composé de couleur indigo plus riche en oxygène actif que les précédents, $\text{VO}_5(\text{OH})(\text{OONH}_4)_2$.

Plus récemment JAHR et KAKABADSE (17), puis J. BELTRAN et B. RODRIGUEZ RIOS (4) ont obtenu en solution très concentrée et à basse température des sels bleu violacé de formule $\text{VO}_4\text{M}_3 \cdot 4 \text{o}$. Ces composés sont très instables à température ordinaire et perdent rapidement leur oxygène. JAHR a étudié leurs conditions optima de formation en solution par spectrophotométrie (17). Toujours d'après JAHR, il existerait également des perortho jaunes, mais il semble que l'auteur n'ait pas fait la distinction entre perpyro et perorthovanadates, puisqu'il n'est pas question des premiers dans son étude des pervanadates. De son côté BELTRAN a également fait cristalliser à température ordinaire du sel jaune qui renfermait 2,5 o/V (4). On peut se demander si ce produit correspond réellement à un composé défini.

Voici les résultats que nous ont donné des mesures cryoscopiques et spectrophotométriques.

A. — Essais cryoscopiques.

Il était raisonnable de supposer que l'addition d'une base à du perpyro donne du perortho.

Si nous nous reportons aux composés non peroxydés,

on a montré que l'ion ortho VO_4^{---} nécessite un fort excès de base, pour se former à partir de l'ion pyro VO_4H^{--} ou $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, ce qui revient à dire que l'ion pyro est un acide faible. Il semble bien qu'il en soit de même pour l'ion perpyro ainsi que nous allons le montrer.

1. — Neutralisation cryoscopique du perpyrovanadate par KOH.

On a effectué le titrage cryoscopique dans NO_3K , d'une solution 0,2 en pyrovanadate et 0,6 en H_2O_2 (donc 0,2 en perpyro à 3 o) par KOH 5 N.

L'abaissement primitif était 0,45.

Il devient après 1/2 équivalent de KOH par atome V : 0,62.

Il devient après 1 équivalent de KOH par atome V : 0,78; soit en moyenne un accroissement de 0,33 par équivalent; dans les mêmes conditions, KOH seule eut donné 0,35 ainsi qu'on l'a constaté dans un essai sans perpyrovanadate (au delà de 1 équivalent, les mesures n'ont pas été poursuivies, les résultats sont irréguliers par suite de précipitation partielle).

On en conclut que :

a) ou KOH n'agit pas sur $[\text{VO}_4\text{H}_3]^{--}$;

b) ou il agit, mais en libérant une molécule en quantité égale à KOH mis en œuvre suivant une réaction qui pourrait s'écrire :



Dans tous les cas la formation de $[\text{VO}_4\text{O}_3]^{---}$ est exclue.

2. — Titrage du vanadate VO_4K_3 par H_2O_2 .

On a effectué le titrage cryoscopique d'une solution 0,2 en VO_4K_3 par H_2O_2 10 M. Nous avons reporté figure 18 l'abaissement moléculaire (rapporté à 1 atome V) en fonction du nombre d'équivalents de H_2O_2 par atome V.

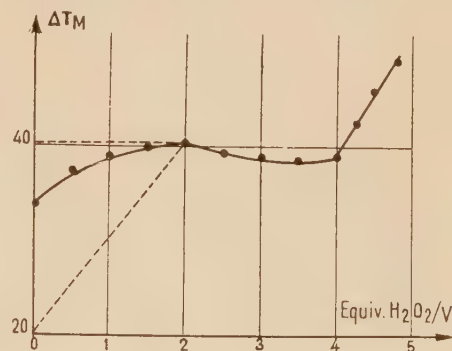


Fig. 18.

L'abaissement primitif était élevé car, comme il a été dit ci-dessus, VO_4K_3 est fortement hydrolysé (cet abaissement serait environ 20 s'il n'y avait pas hydrolyse et 40 en cas d'hydrolyse complète).

Par addition de H_2O_2 , l'abaissement se remet à croître (jusqu'à 2 équivalents) ce qui s'explique si H_2O_2 libère KOH pour donner le perpyrovanadate (autrement dit si le perortho ne se forme pas).

Pour 2 équivalents on obtient ainsi un abaissement moléculaire de 40. Entre 2 et 4 équivalents l'abaissement se maintient sensiblement constant. 1 équivalent intervient dans la formation du perpyrovanadate à 3 o et l'autre dans la neutralisation de KOH précédemment libérée (H_2O_2 a en effet des propriétés acides nettes).

Au delà, on a un accroissement brusque, mais moins élevé que si H_2O_2 ne se combinait pas. Il est probable

qu'une partie de H_2O_2 entre dans la formation d'un composé plus riche en o : d'ailleurs la solution verdit. La spectrophotométrie précisera ces constatations.

B. — Mesures spectrophotométriques.

1. — Considérations préliminaires.

a) *Les perorthovanadates bleus.* — Il a été observé depuis longtemps qu'en présence d'un fort excès de H_2O_2 et de base alcaline, les solutions vanadiques se colorent en bleu-violet intense. D'après les mesures spectrophotométriques de JAHR et KADABADSE (17), il est préférable que l'excès de base soit un peu inférieur à l'excès de H_2O_2 . Les mêmes auteurs (17) ont montré à la suite de mesures de coefficients de dialyse que les perorthovanadates bleus n'étaient pas condensés et à partir des solutions décrites, ils ont pu faire cristalliser des sels du type $[VO_4O_4] M_3$ comme il a déjà été signalé au début de ce chapitre.

Nous nous sommes proposée d'étudier la réaction par spectrophotométrie, mais il est difficile d'opérer à température ordinaire, à cause de la décomposition rapide de H_2O_2 . On opère donc dans la glace. Par contre les mesures d'absorption se font à température ordinaire une fois l'équilibre atteint à 0°. Ceci nécessite de changer souvent le liquide des cuves (si l'on désire faire un spectre entier) et de veiller à l'absence de buée sur celles-ci. Les mesures préliminaires effectuées sur une solution 0,02 en V, 3 M en H_2O_2 et 2 M en KOH montrent un maximum aplati vers 550 $m\mu$; c'est là que nous nous placerons désormais pour mesurer l'apparition du persel bleu. Comme il a été observé par JAHR et KADABADSE (20), l'absorption croît jusqu'à un maximum pendant la formation d'un composé bleu qui demande environ 3/4 d'heure à 1 heure.

b) *Influence de la force ionique.* — La force ionique a une très forte influence sur l'absorption finale; à 550 $m\mu$ pour une concentration en V de 0,01 et une épaisseur de cuve de 1/2 cm, on obtient une densité optique de :

$$0,37 \text{ dans } H_2O_2 \text{ 2 M et NaOH 1 M}$$

et 1,09 dans le même milieu, mais renfermant en outre $ClNa$ 3 M.

Nous nous mettrons en milieu de force ionique élevée, puisque celle-ci favorise la formation du composé étudié.

2. — Étude de la formation des perorthovanadates bleus.

a) *Mode opératoire.* — Ayant montré la forte influence de la force ionique, nous nous sommes astreinte à opérer à force ionique constante (et élevée, car nous avons été amenée à utiliser de fortes concentrations en NaOH). On employait une concentration totale

$$4 \text{ M en NaOH} + ClO_4Na$$

ClO_4Na a été utilisé plutôt que $ClNa$, parce qu'il est facile d'en préparer une solution-mère concentrée (8 M).

Comme déjà indiqué, les solutions étaient maintenues à 0° en attendant qu'elles atteignent leur d finale, ce dont on s'assurait en mesurant d en fonction du temps; pour les rapports

$$\frac{NaOH}{H_2O_2} < \frac{3}{4}$$

une heure suffisait pour obtenir d limite.

Les réactifs eux-mêmes étaient maintenus à 0° avant mélange; pour une concentration donné Q en H_2O_2 , d croît avec la teneur en NaOH, jusqu'à un maximum puis décroît ensuite, cette décroissance étant particulièrement

rapide aux alentours du rapport $\frac{H_2O_2}{NaOH} = 1$.

Quant au maximum lui-même, il s'élève avec Q mais semble tendre vers une limite aux fortes teneurs en H_2O_2 , où il se présente alors plutôt comme un palier que comme un maximum. (JAHR et KADABADSE (17) n'ont pas réussi à atteindre ce palier avec les conditions de concentration qu'ils ont adoptées).

Cette limite D doit correspondre à l'absorption du perorthovanadate bleu; il était nécessaire de l'obtenir exactement, car elle servira ultérieurement pour connaître la proportion α de V à l'état de perorthovanadate bleu dans tout mélange, par mesure de d à 550 $m\mu$ on aura en effet :

$$\alpha = \frac{d}{D}$$

pour cela, on a porté la valeur de ce maximum en fonction de la dilution $\frac{1}{Q}$ en H_2O_2 ; en extrapolant à dilution nulle, on obtient $D = 0,86$ (fig. 19).

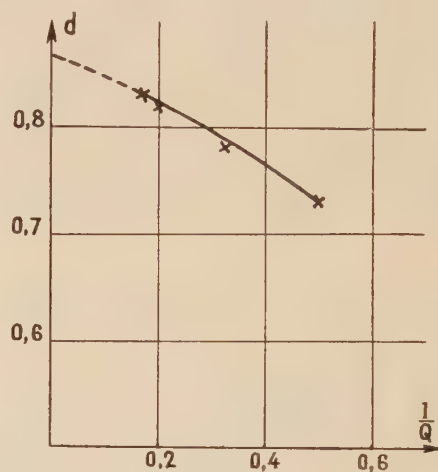


Fig. 19.

Enfin, en vue de représenter le spectre du perortho bleu, nous avons tracé celui d'une solution : 5 M en H_2O_2 , 3 M en NaOH et 1 M en ClO_4Na et dont la concentration en V était 0,006, sauf aux $\lambda < 400 m\mu$ où elle était ramenée à 0,002 (une telle solution renferme 95 % de V à l'état de perortho bleu). En raison de l'absorption de H_2O_2 aux faibles longueurs d'onde, la cuve de référence renfermait la même solution, avec V en moins. Malgré cette précaution, toute précaution devient illusoire au-dessous de 320 $m\mu$ (le mélange H_2O_2 — NaOH devient trop absorbant vis-à-vis du pervanadate). Le mélange H_2O_2 — NaOH se faisait en agitant, afin d'éviter la formation d'un précipité de peroxyde hydraté. Néanmoins, dans les solutions les plus concentrées en ces réactifs, le précipité apparaissait à la longue, mais l'équilibre avait déjà été atteint avant son apparition et les mesures déjà faites : sinon les solutions étaient éliminées.

La concentration en V n'a pu être prise supérieure à 0,006, sinon, on observe très souvent l'apparition de cristaux violet-noir de persel, cette concentration s'accorde bien avec l'obtention de d mesurables avec des cuves de 1/2 cm.

On a ainsi mesuré d à différentes teneurs en H_2O_2 (0,5; 1; 2; 3; 4; et 5 M) mentionnées sur les courbes figure 20 en fonction de la concentration en NaOH.

Il était de plus nécessaire de prouver la réversibilité de l'équilibre. Pour cela nous avons montré que l'état final était atteint dans les deux sens : c'est ainsi que nous

avons préparé une solution correspondant à A figure 20, une fois l'état final atteint, on l'acidifie par ClO_4H 10 N afin de revenir en B. Au bout d'un temps suffisant on obtient — en tenant compte de la dilution — même d que si la solution était préparée directement.

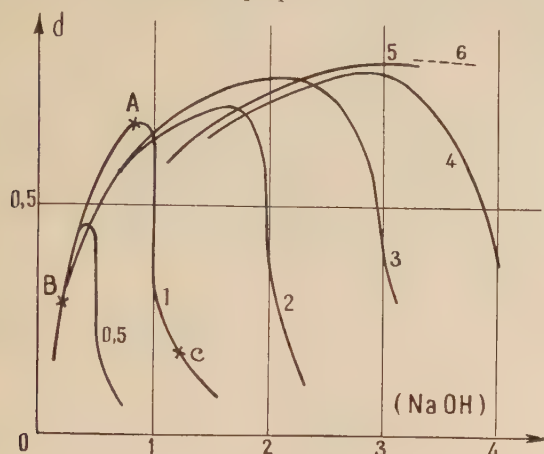


Fig. 20.

b) *Allure des courbes.* — Elle est à peu près la même que celle des courbes que JAHR et KAKADADSE (17) ont obtenues : (dans des conditions d'ailleurs assez différentes, puisque la concentration en V était environ 20 fois supérieure; les excès de soude et de H_2O_2 se trouvaient par la suite beaucoup moins importants par rapport à V que dans nos expériences et la réaction devait être réalisée d'une manière très incomplète pour les raisons que nous allons voir ci-dessous). On a pu mettre en évidence un maximum vers 350 mμ (voir fig. 21 sur laquelle nous avons également figuré le spectre du cation pervanadyl).

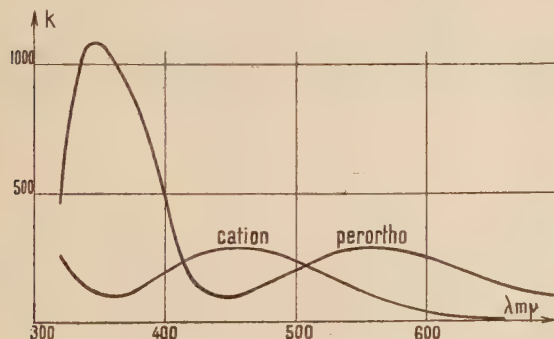
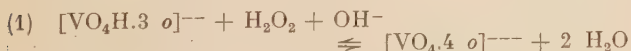


Fig. 21.

c) *Interprétation.* — La réaction de formation du perortho bleu à partir du perypro peut vraisemblablement s'écrire :



En effet :

α) Puisque dans la partie ascendante des courbes figure 20 que nous étudions ici, H_2O_2 est en excès par rapport à OH^- et V, c'est bien le perpyrovanadate à 3 o actifs et non celui à 2 o qui intervient.

β) H_2O_2 est un acide relativement fort à la force ionique utilisée. Nous avons titré une solution 0,4 M en H_2O_2 dans un milieu 4 M en ions Na^+ , par NaOH 5 M afin de déterminer

$$k = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

A partir des mesures de pH on obtient $\text{pK} = 10,95$ dans ce milieu, ce qui correspond à une acidité notable. Les valeurs données par les tables sont 11,7 en milieux de faible force ionique.

La formation d'ions HO_2^- s'accompagne d'un fort accroissement d'absorption (20), comme le montre la figure 22 qui donne $\log k$ pour des solutions 0,4 en H_2O_2 et 4 M en ions Na^+ . Sur chaque courbe on a représenté la concentration en NaOH ajoutée : on y voit que la courbe 0,4 est très voisine de 1 M, ce qui prouve que la neutralisation est presque quantitative molécule à molécule; enfin les courbes 0,1 et 0,2 sont bien intermédiaires comme il se doit.

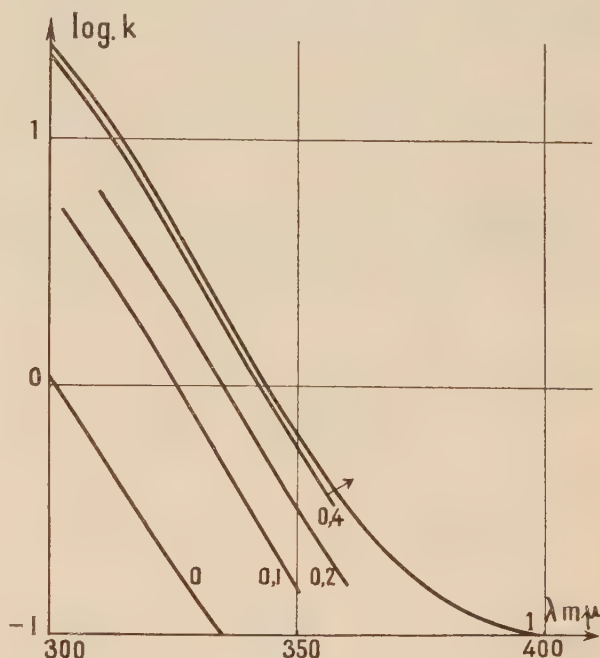


Fig. 22.

Ainsi en raison des propriétés acides de H_2O_2 dans la partie ascendante des courbes figure 20, l'alcalinité sera faible, et un perortho du type $[\text{VO}_4\text{H}_3\text{O}]^{--}$ n'y pourra apparaître, puisque les essais cryoscopiques ont montré qu'il n'était pas stable en de telles conditions.

γ) Le perortho bleu qui apparaît n'est pas condensé, car nous avons vérifié que, les concentrations en H_2O_2 et NaOH étant maintenues constantes, α ne dépend pas de la concentration en V, alors qu'il croîtrait avec cette concentration s'il y avait condensation.

Dans ces conditions, on peut écrire en appliquant la loi d'action de masses à la réaction

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OH}^-] \quad (2)$$

La dissociation acide de H_2O_2 permet d'écrire :

$$K = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

ou encore :

$$\text{HO}_2^- = \frac{K}{K_e} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OH}^-] \quad (3)$$

en appelant K_e le produit ionique de l'eau, à la force ionique utilisée.

La comparaison de (2) et (3) donne :

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = k \frac{K_e}{K} [\text{HO}_2^-]$$

En raison de la force acide suffisante de H_2O_2 et tant que celle-ci est en excès par rapport à NaOH , on peut considérer que NaOH ajoutée est pratiquement consommée pour former HO_2^- , dont la concentration sera égale à celle de NaOH ajoutée.

Il s'ensuit que :

les courbes figure 20 devraient être voisines dans leur partie ascendante, quel que soit q . Il semble que ce soit le cas ; les divergences observées sont sans doute dues à ce qu'aux fortes concentrations utilisées, les milieux étudiés ne sont pas exactement comparables.

En portant $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ en fonction du $\log$ de la concentration en NaOH ajoutée, on doit obtenir une droite de pente 1, et dont l'ordonnée à l'origine sera égale à $\log \frac{kK_e}{K}$.

Nous l'avons vérifié pour une teneur en H_2O_2 de 3 M (voir tableau et fig. 23). Pour les concentrations en NaOH ajoutée $\leq 0,8$ les valeurs de d utilisées sont les moyennes de celles obtenues en présence de H_2O_2 1 M et H_2O_2 3 M. La pente est voisine de 1, mais légèrement supérieure (1,1). L'ordonnée à l'origine est égale à 0,45 ; en adoptant

$$\log K_e = 10^{-14} \text{ et } pK = 10,95$$

on obtient : $\log k = 3,50$ donc

$$\frac{[\text{VO}_4.4o^{---}]}{[\text{VO}_4.3o^{---}][\text{HO}_2^-]} = 2,8 \quad (3')$$

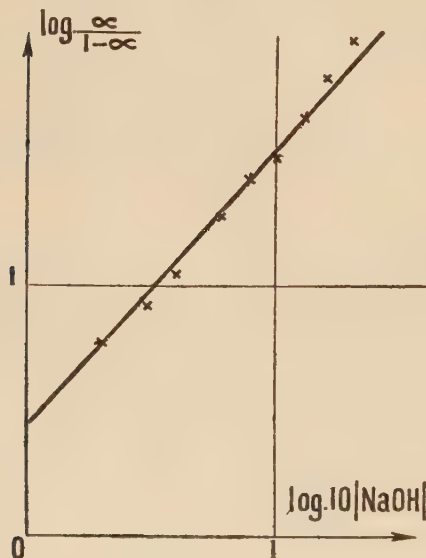


Fig. 23.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$	d	$\frac{d}{0,86-d}$	$\log 10 [\text{H}_2\text{O}_2]$	$\log 10 \frac{d}{0,86-d}$
0,1	0,17	0,25	0	0,40
0,2	32	0,59	0,30	0,77
0,3	39	0,82	0,47	0,91
0,4	45	1,10	0,60	1,04
0,6	57	1,96	0,77	1,29
0,8	63	2,73	0,90	1,43
1	66	3,30	1,00	1,51
1,3	71	4,73	1,11	1,67
1,6	75	6,81	1,20	1,83
2	78	9,75	1,30	1,98

3. — Destruction des perorthovanadates bleus.

a) *Constatations générales.* — Puisqu'un milieu alcalin et riche en H_2O_2 favorise la formation des perortho bleus, il est curieux de constater (partie descendante des courbes fig. 20) qu'un excès d'un des réactifs (NaOH) détruit ce persel, surtout lorsque cet excès est tel que le rapport $\frac{\text{NaOH}}{\text{H}_2\text{O}_2}$ devient > 1 .

On pourrait supposer que les solutions préparées dans cette zone par mélange des constituants n'atteignent plus leur équilibre final, l'excès d'ions OH^- catalysant négativement la vitesse de réaction. Il n'en est rien, car si nous préparons une solution correspondant au point A figure 20 et qu'une fois l'équilibre final atteint, on l'alcalinise par NaOH 10N afin de revenir en C, on obtient au bout d'un temps suffisant (7 h) même d que si la solution était préparée directement.

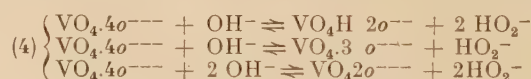
En réalité on peut en trouver l'explication dans le fait de l'existence d'un perortho moins riche en o , par exemple $[\text{VO}_4.3o]^{---}$, nécessairement en équilibre avec le perortho bleu par une réaction du type :



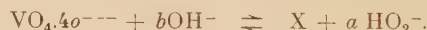
Tant que le rapport $\frac{\text{NaOH}}{\text{H}_2\text{O}_2}$ est < 1 la quantité de H_2O_2

libre est suffisante pour que l'équilibre soit en faveur du perortho bleu, mais au moindre excès de NaOH , H_2O_2 est entièrement employée à réagir avec OH^- pour donner HO_2^- et l'équilibre représenté par l'équation ci-dessus est déplacé dans le sens $\leftarrow$.

Il s'ensuit que nous sommes en présence des possibilités suivantes, dont l'une implique la formation d'un perpyro :



que l'on peut mettre sous la forme générale :



Appelons comme auparavant α la proportion de perortho bleu à l'équilibre, la proportion de X sera $1-\alpha$ et il vient en appliquant la loi d'action de masses à l'équation 4 :

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = k \frac{[\text{OH}^-]^b}{[\text{HO}_2^-]^a} \quad (5)$$

b) *Détermination de b.* — Nous avons fait varier la concentration $[\text{OH}^-]$ en OH^- libre, en maintenant $[\text{H}_2\text{O}_2]$ constant. Puisque nous sommes en présence d'un excès de NaOH , nous aurons pratiquement et moyennant ce qui a été dit ci-dessus :

$$[\text{HO}_2^-] = Q \text{ (nous avons choisi } Q = 1)$$

$[\text{OH}^-] = \text{concentration en NaOH ajoutée} - Q$.
D'après (5) :

$$\log \frac{1-\alpha}{\alpha} = \log \bar{k} + b \log [\text{OH}^-] - a \log [\text{HO}_2^-] \quad (5')$$

On a opéré dans une zone où les valeurs de α sont assez faibles, puisqu'elles ne dépassaient pas 0,2. Opérer avec des valeurs supérieures aurait nécessité d'utiliser de faibles valeurs de $[\text{OH}^-]$, donc de se placer dans une zone où $[\text{OH}^-]$, obtenu par différence, aurait été connu avec peu de précision. Dans une telle zone, α varie très rapidement, ce qui aurait augmenté encore l'imprécision. Enfin, les équilibres rencontrés dans la partie ascendante des courbes figure 20, doivent encore y persister et se superposer à ceux que nous étudions.

Voici les valeurs que nous avons obtenues :

$ \text{OH}^- $	α	$\frac{1-\alpha}{\alpha}$	$\log 10 \frac{1-\alpha}{\alpha}$	$\log 10 \text{OH}^- $
0,1	0,193	4,1	1,61	—
0,2	0,116	7,84	1,89	0,3
0,3	0,085	10,7	2,03	0,47
0,4	0,062	15,1	2,17	0,60
0,5	0,049	19,4	2,29	0,70

L'équation (4) s'écrit donc :



L'ordonnée est à l'origine 0,89, ce qui donne puisque $\log |\text{OH}^-| = 0,7 \log k = 1,59$ valeur qui correspond très bien à celle que nous avons trouvée précédemment.

En prenant une valeur moyenne on obtient donc :

$$\frac{[\text{VO}_4\text{O}]^{---} |\text{HO}_2^-|}{[\text{VO}_4\text{O}]^{---} |\text{OH}^-|} = 40 \quad (6)$$

d) *Spectre du perortho* $\text{VO}_4\text{O}^{---}$. — Nous avons fait des mesures de k (coefficient d'absorption) sur des solutions contenant H_2O_2 et une forte teneur en NaOH (par exemple H_2O_2 , 0,3 M, NaOH 3 N).

Le spectre obtenu est très voisin de ceux de $[\text{VO}_4\text{H}_2\text{O}]^{--}$ et $[\text{VO}_4\text{H}_3\text{O}]^{--}$, dans la zone 450-400 m μ . Au-dessous les mesures n'ont pas été poursuivies, en raison de la forte correction due à l'absorption de HO_2^- .

e) *Détermination de la constante de dissociation du perpyrovanadate à 3o et comparaison avec celle du pyrovanadate*. — L'élimination de $[\text{VO}_4\text{O}]^{---}$ entre (3') et (6) conduit à :

$$\frac{[\text{VO}_4\text{O}]^{---}}{[\text{VO}_4\text{H}_3\text{O}]^{--} |\text{OH}^-|} = 112 \quad (7)$$

d'où, pour la constante de dissociation de $\text{VO}_4\text{H}_3\text{O}^{--}$ en prenant le produit ionique de l'eau égal à 10^{-14}

$$\frac{[\text{VO}_4\text{O}]^{---} |\text{H}^+|}{[\text{VO}_4\text{H}_3\text{O}]^{--}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

L'équilibre entre les ions perortho et perpyro à 3o peut s'écrire :



équilibre tout à fait analogue à celui qui existe entre les ions ortho et perpyrovanadiques, bien que dans ce dernier cas, le phénomène soit plus complexe puisque les ions pyrovanadiques existent sous deux formes en équilibre (37) ;



Il nous a paru intéressant de comparer la constante de dissociation du perpyro à celle du pyro

$$K = \frac{[\text{VO}_4^{---}] |\text{H}^+|}{[\text{VO}_4\text{H}^{--}]} \quad (8)$$

Celle-ci avait déjà été déterminée cryoscopiquement par SOUCHAY et SCHAAL (39), mais aux concentrations où ils devaient opérer pour que les mesures soient précises, une forte proportion d'ions $\text{V}_2\text{O}_7^{\text{IV-}}$ était présente ce qui compliquait les calculs. Aux concentrations suffisamment faibles, tous les ions pyro doivent se trouver à l'état VO_4H^{--} tous les ions pyro doivent se trouver à l'état VO_4H^{--} , la spectrophotométrie nous a permis d'opérer dans des conditions telles que la proportion d'ions $\text{V}_2\text{O}_7^{\text{IV-}}$ était négligeable.

La figure 26 représente le coefficient d'absorption k pour des solutions de pyrovanadate 0,1 (courbe 3 en pointillé), 0,01 (courbe 1 en pointillé) et 0,001 (courbe 2 en pointillé) en V; la courbe (3) qui correspond à une concentration notable en $\text{V}_2\text{O}_7^{\text{IV-}}$ est distincte de la courbe (1), ce qui prouve bien que les deux ions pyrovanadiques ont une absorption différente; par contre les courbes (1) et (2) sont voisines, ce qui montre qu'à $c = 0,01$ tout V est à l'état de VO_4H^{--} .

En représentant $\log 10 \frac{1-\alpha}{\alpha}$ en fonction de $\log 10 |\text{OH}^-|$

(fig. 24) on obtient une droite de pente 0,97 valeur voisine de 1, en accord avec l'une des 2 premières hypothèses (la 4^e). L'ordonnée à l'origine donne $\log k = 1,61$ et $k = 40,7$.

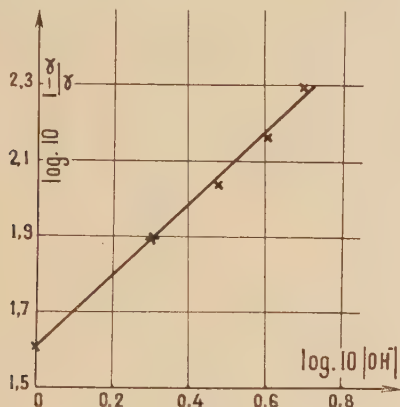


Fig. 24.

c) *Détermination de a*. — Le mode opératoire est le même que précédemment, mais c'est $|\text{HO}_2^-| = Q$ que l'on fait varier cette fois; la concentration en $|\text{OH}^-|$ est maintenue constante et égale à 0,2. Il s'ensuit que la concentration en NaOH introduite doit être $Q + 0,2$.

$ \text{HO}_2^- $	α	$\frac{1-\alpha}{\alpha}$	$\log \frac{1-\alpha}{\alpha}$	$\log_{10} \text{HO}_2^- $
0,5	0,052	18,2	1,26	-0,7
1	0,116	7,62	0,88	0
1,5	0,183	4,47	0,65	0,17
2	0,224	3,47	0,54	0,30

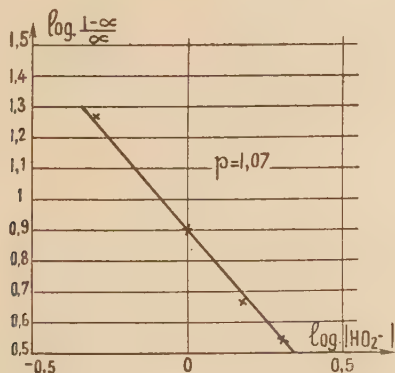


Fig. 25.

A l'aide des valeurs ci-dessus, en portant $\log \frac{1-\alpha}{\alpha}$ en fonction de $\log |\text{HO}_2^-|$ on obtient une droite de pente 1,07 en accord avec la deuxième des deux hypothèses retenues (fig. 25).

A cause de l'hydrolyse, un excès d'ions OH^- est nécessaire pour transformer VO_4H^{--} en VO_4^{---} . Les autres courbes en traits pleins (fig. 26) représentent les spectres obtenus à des concentrations m de NaOH (chiffres indiqués sur les courbes) et $(1 - m)$ en NaCl pour maintenir la force ionique constante, à l'exception de la plus élevée obtenue dans NaOH 5 M et dont le spectre est caractéristique sans aucun doute de l'ion VO_4^{---} (il est d'ailleurs identique avec celui d'une solution 2 M en NaOH).

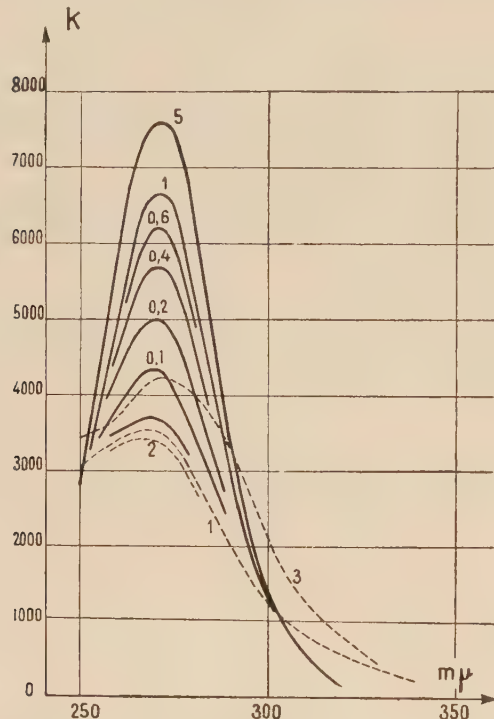


Fig. 26.

La proportion d'ions VO_4^{---} dans la relation (8) est déterminée en se plaçant à 270 $m\mu$ longueur d'onde pour laquelle les coefficients d'absorption de VO_4H^{--} et VO_4^{---} sont respectivement 3 500 et 7 500 si bien que k étant le coefficient mesuré on doit avoir pour une solution quelconque :

$$k = 7\,500\alpha + 3\,500(1 - \alpha) \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{k - 3\,500}{4\,000}.$$

La transformation de (8) donne facilement en appelant toujours K_e le produit ionique de l'eau et en posant $m = |\text{OH}^-|$

$$\frac{|\text{VO}_4^{---}|}{|\text{VO}_4\text{H}^{--}|} = \frac{K}{K_e} m$$

ou :

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{K}{K_e} m$$

On trouve les résultats suivants :

m	α	$\frac{\alpha}{1 - \alpha}$	$\frac{K}{K_e}$
0,1	0,24	0,31	3,10
0,2	0,38	0,61	3,05
0,4	0,55	1,22	3,05
0,6	0,66	1,94	3,23
1	0,77	3,34	3,34

Moyenne : 3,15

Cette valeur est voisine de 6,5 celle qui a été trouvée par cryoscopie; si l'on tient compte de la différence de milieu. Elle est certainement plus sûre, car la correction due aux ions $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ est nulle.

En prenant 10^{-14} pour K_e on obtient $K = 3.15.10^{-14}$ valeur inférieure à la constante de dissociation du perpyro ($1.1.10^{-12}$) que nous avons calculée précédemment, ce qui revient à dire que le perpyro est plus dissocié que le pyro ou encore que l'acide perortho hypothétique est un peu plus fort que l'acide orthovanadique également hypothétique.

4. — État du système.

On a représenté approximativement (fig. 27) les proportions des différents ions dans les mêmes conditions que celles réalisées (fig. 20) pour une concentration 2 M en H_2O_2 (concentration en $\text{V} = 0,006$, au voisinage de 0°).

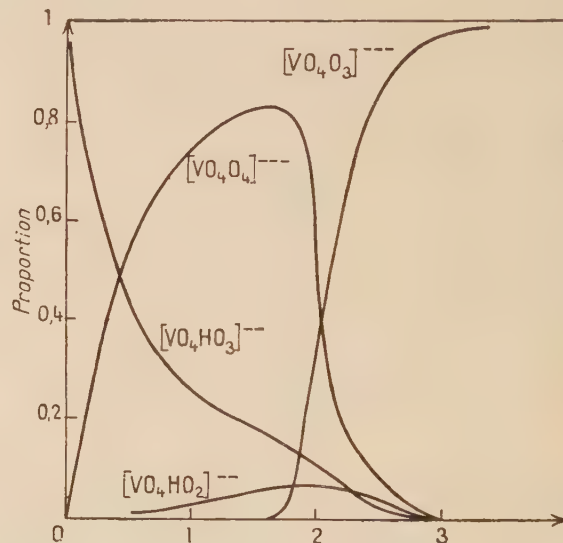


Fig. 27.

La courbe représentant la proportion en perortho bleu est donc calquée sur la courbe correspondante de la figure 20; connaissant cette proportion il est facile d'obtenir les autres à partir des relations établies précédemment.

On remarque la baisse brusque de la proportion de $\text{VO}_4.4\text{o}^{---}$ au voisinage du rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{NaOH}} = 1$ qui s'accom-

pagne évidemment d'un accroissement brusque de la concentration en $\text{VO}_4.3\text{o}^{---}$.

Étant donné l'excès de H_2O_2 utilisé, la proportion de $\text{VO}_4\text{H}.2\text{o}^{--}$ n'est jamais élevée.

Conclusion.

Il existe en solution deux variétés d'ions perorthovanadiques, la première de coloration bleue a pour formule $[\text{VO}_4.4\text{o}]^{---}$, elle s'obtient en milieu fortement concentré en H_2O_2 et avec une concentration égale en OH^- . La deuxième de couleur jaune correspond à des $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}_2$ elle a pour formule $[\text{VO}_4.3\text{o}]^{---}$, c'est la forme stable à température ordinaire en laquelle se transforme la première.

On peut supposer que les sels à 3,5 et 2,5 o/V isolés par J. BELTRAN et B. RODRIGUEZ (4) étaient des produits de décomposition de ces deux variétés de composés.

La comparaison des équilibres ion pyro + $\text{OH}^- \rightleftharpoons$ ion ortho et ion perpyro à 3 o + $\text{OH}^- \rightleftharpoons$ ion perortho à 3 o; montre que le perpyro à 3 o est un peu plus acide que l'ion pyro.

Le spectre du perorthovanadate bleu très caractéristique présente une large bande d'absorption à 550 mμ et une autre plus étroite vers 340 mμ.

Conclusion générale.

Nous avons étudié et caractérisé les différents composés peroxydés du vanadium en solution dans toute l'étendue de l'échelle des pH.

Des résultats que nous avons obtenus on peut déduire les conclusions suivantes :

Le nombre d'oxygènes actifs qui entrent dans la composition des ions pervanadiques croît d'une manière générale dans le même sens que le pH, en même temps que leur stabilité diminue (les perorthovanadates bleus à 4 oxygènes actifs dont l'existence se manifeste en milieu alcalin ne sont stables qu'à basse température).

Cependant cette règle ne s'applique plus en milieu très alcalin, lorsque la concentration en ions OH⁻ est supérieure à la concentration en eau oxygénée. En effet, en conséquence des propriétés acides de l'eau oxygénée, la formation du pervanadate est alors concurrencée par la réaction acido-basique $H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O$ qui fait perdre à l'eau oxygénée ses propriétés oxydantes. On assiste alors à la décomposition de la variété la plus riche en O actif (le perortho bleu) en une autre moins riche (le perortho jaune).

La série des pervanadates présente une certaine analogie avec celle des vanadates, autrement dit, l'introduction d'oxygènes actifs dans la molécule, ne modifie pas toujours l'ensemble de l'édifice moléculaire, elle favorise plus ou moins l'existence de certaines formes qui existaient préalablement. Cependant, on peut dire que d'une manière générale, l'eau oxygénée exerce une action dépolymérisante sur les vanadates. Ainsi les perméta ne sont pas

condensés contrairement aux méta, les perpyro existent seulement sous la forme monomère alors que les pyrovanadates existent aussi sous la forme bicondensée; de plus nous n'avons pas trouvé dans nos solutions de persels à degré de condensation élevé du type des décavanadates, en effet, d'après notre étude spectrophotométrique, le perméta sous l'action des acides se transforme directement en cation pervanadyl sans passer par une forme condensée intermédiaire.

Le vanadium étant déjà complexé par l'eau oxygénée, c'est sans doute la principale raison pour laquelle les pervanadates ont une tendance peu marquée à la polymérisation. Le fait qu'ils possèdent un caractère plus acide que les vanadates est sans doute lié aussi à ce phénomène. L'action dépolymérisante de l'eau oxygénée se manifeste également à un degré moindre chez les permolybdates que nous avons étudiés dans un travail antérieur (10), ce phénomène est sans doute très général.

Il faut noter l'existence du perpyrovanadate acide, fait assez curieux puisque l'ion pyrovanadique acide n'existe pratiquement pas en solution. Le perpyrovanadate acide qui est un intermédiaire entre le perméta et le perpyro doit être constitué par l'union d'une molécule de chacun de ces composés.

Les pervanadates jaunes, perméta, perpyro à 2 et 3 o et perortho à 3 o ont des spectres d'absorption assez peu différents de ceux des vanadates correspondants. Par contre, le perortho bleu a un spectre très caractéristique avec deux bandes d'absorption dont l'une à 550 mμ qui est analogue à celle du cation pervanadyl à 450 mμ.

Enfin les conditions de dosage colorimétrique du vanadium en milieu acide ont été précisées et expliquées : concentration en acide environ 1 M et concentration en H₂O₂ de 2 molécules/V.

Nous avons réuni dans un même tableau la liste des différents ions vanadiques et pervanadiques que nous avons mis en évidence.

Nombre d'oxygènes actifs par atome V	Type cation	Type décanavadique	Type méta	Type pyroacide	Type pyro	Type ortho
0	VO ₂ ⁺ jaune pâle	[V ₁₀ O ₂₈ H ₂] ^{IV-} [V ₁₀ O ₂₈ H] ^{V-} [V ₁₀ O ₂₈] ^{VI-} oranges	[V ₄ O ₁₂] ^{IV-}	V ₂ O ₇ H ⁻⁻⁻ en quantité infime	[V ₂ O ₇] ^{IV-} [VO ₄ H] ⁻⁻	VO ₄ ⁻⁻⁻
				jaune pâle ou incolores		
1	VO ₂ .O ⁺ rouge grenat					
2			[VO ₃ .2O] ⁻ jaune	[V ₂ O ₇ H.4o] jaune	[VO ₄ H.2O] ⁻⁻ jaune	
3					[VO ₄ H.3O] ⁻⁻ jaune	[VO ₄ .3O] ⁻⁻⁻ jaune
4						[VO ₄ .4O] ⁻⁻⁻ bleu

CHAPITRE III

ÉTUDE DES ISOPOLYANIONS MIXTES VANADOTUNGSTIQUES ET VANADOMOLYBDIQUES.

Étant donnée la structure des isopolyanions, on pouvait se demander dans quelle mesure les atomes de V d'une part et Mo ou W d'autre part dont les rayons ioniques sont voisins, pouvaient se substituer réciproquement dans leurs polyanions.

De bonne heure, les chimistes se sont attaqués à ce problème en essayant d'isoler des sels nouveaux, mais les résultats obtenus sont très souvent confus et contradictoires, pour les raisons suivantes :

1° séparations analytiques délicates;

2° évolution peu rapide des solutions : il n'était donc pas sûr que la structure définitive fût atteinte au moment où la cristallisation commençait.

De plus, au fur et à mesure que celle-ci progresse, l'équilibre en solution se déplace, mais lentement et la composition des cristaux apparaissant ultérieurement dépendra du rapport des deux vitesses (cristallisation et déplacement d'équilibre).

Enfin, du fait de l'analogie de structure des ions mixtes avec les ions non mixtes, les premiers doivent pouvoir donner facilement des cristaux mixtes, soit entre eux, soit avec les seconds.

Il s'ensuit que les catégories d'espèces cristallines isolées risquent d'être beaucoup plus nombreuses que les catégories d'ions : c'est pourquoi il nous a semblé qu'une étude en solution permettrait mieux de résoudre ce problème. Une telle étude ne pouvait guère être entreprise que maintenant; grâce en effet aux méthodes actuelles d'étude des équilibres en solutions, nos connaissances sur l'état et les conditions d'existence des polyanions se sont accrues, condition nécessaire pour pouvoir aborder la constitution des polyanions mixtes.

Elle devait être effectuée de façon systématique car il nous faut faire varier, pour avoir une vue complète de ces systèmes, non seulement le rapport $\frac{V}{W(\text{ou Mo})}$ mais aussi l'acidité.

Dans ce qui suivra nous appellerons n le rapport $\frac{V}{W \text{ combiné}}$ qui caractérise le complexe.

Nous avons commencé nos recherches par les vanadotungstates, dans la systématique desquels ROSENHEIM-PIECK (31) apportèrent beaucoup de clarté. Ils ont mis en évidence 3 séries de complexes :

— série jaune rouge $V_2O_5 \cdot 4WO_3 \cdot 2M_2O$ ($n = \frac{1}{2}$),

— série bichromatée $3V_2O_5 \cdot 6WO_3 \cdot 5M_2O$ ($n = 1$); appelée ainsi à cause de la ressemblance des cristaux, avec ceux de bichromate.

— série pourpre $3V_2O_5 \cdot 14WO_3 \cdot 5M_2O$, de comportement très différent de celui des précédentes.

Nous avons confirmé l'existence de la 1^{re} et de la 3^e série; par contre l'existence de la 2^e semble peu probable (du moins en solution). Dans le domaine des fortes proportions en V, nous avons montré la formation du composé à $n = 9$ qui doit avoir une structure de décavanadate et certainement très difficile à mettre en évidence à l'état solide.

Nous avons ensuite étendu nos recherches aux vanadomolybdates, de coloration moins foncée que les précédents et pour lesquels régnait une confusion bien plus grande. La raison doit résider dans le fait, constaté dans nos recherches, que le domaine de stabilité des vanadomolybdates est à peine distinct de celui des décavanates et que leur séparation par cristallisation en est rendue d'autant plus difficile.

Nous avons retrouvé les séries $\frac{1}{2}$ et 9 correspondantes;

par contre la série pourpre n'existe pas, mais la série 1 a pu être mise en évidence contrairement à ce qui avait lieu avec les composés tungstiques.

A. — Vanadotungstate de la série $n = \frac{1}{2}$ (jaune rouge).

Nous avons recherché ce qu'on obtenait par mélange d'une solution de VO_3Na + WO_4Na_2 (quoique la structure du métavanadate ne corresponde pas à VO_3Na , mais à une formule quadruple, comme nous l'avons déjà indiqué dans un chapitre précédent, nous admettons la formule VO_3Na par souci de simplification, ce qui n'offre aucun inconvénient dans la présente étude) suivie d'acidification. Le simple mélange donne déjà une coloration jaune, qui s'accroît lorsqu'on acidifie; les essais ont toujours été faits en milieu $ClNa$ 0,5 M.

1. — Mise en évidence du composé à $n = \frac{1}{2}$.

Nous avons effectué une série de titrages, à concentration constante en V, soit 0,04 et à concentration en W variant de 0 à 0,1 M, par SO_4H_2 IN ajouté goutte à goutte sous forte agitation, afin d'éviter la formation locale de décavanadate qui ensuite ne réagirait que très lentement avec le tungstate.

Nous avons représenté figure 1, les courbes donnant pour chaque mélange le pH en fonction de x , nombre d'équivalent d'acide ajouté par atome gramme de V au départ (les concentrations en W sont indiquées sur chaque courbe). Toutes présentent un point d'équivalence net

aux alentours de pH 4,5 qui doit correspondre à un complexe bien défini, c'est donc bien en ce point d'équivalence qu'il nous faut rechercher l'existence de composés possibles.

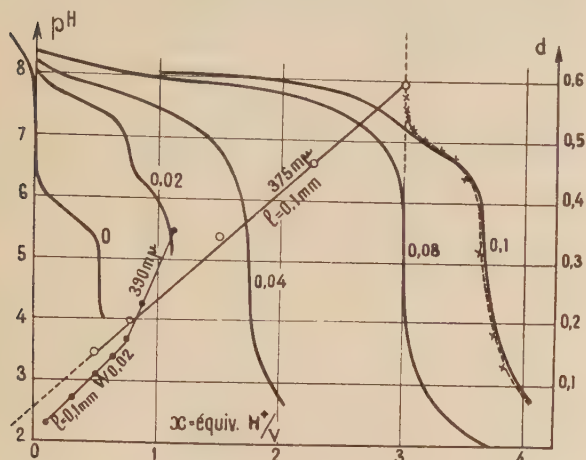


Fig. 1.

Nous avons alors procédé à des mesures de densité optique d sur les solutions prélevées au point d'équivalence. Les courbes de $d = f(\lambda)$ représentées figure 2, ne varient guère au delà d'une concentration 0,08 en W sauf au-dessus de 330 m μ où les ions polytungstiques, alors en excès, commencent à devenir très absorbants (voir sur la figure 2 la courbe d'une solution de polytungstates de concentration 0,04 en W). Il faut noter que les mesures ont été faites 2 jours après la préparation des solutions.

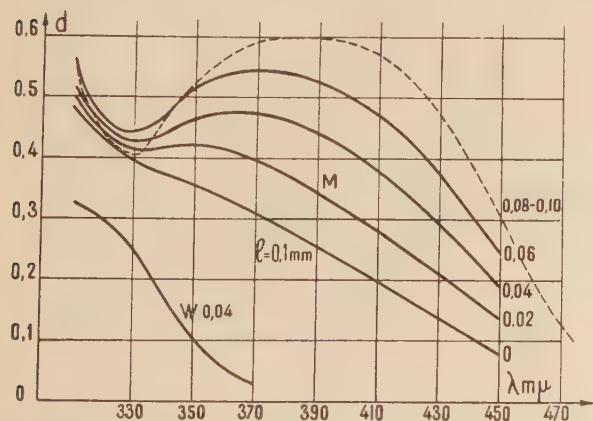


Fig. 2.

Sur la figure 3 on a représenté les courbes de $d = f$ (concentration en W) pour $\lambda = 360$ et 400 m μ : elles sont constituées par une partie rectiligne et ascendante jusqu'à la concentration 0,08 puis, par un palier horizontal au delà.

Ceci prouve l'existence du composé à $n = \frac{1}{2}$; la partie rectiligne précédant le point d'équivalence laisserait supposer de plus que c'est le seul composé susceptible d'existence: nous verrons que cette dernière conclusion est inexacte.

La courbe figure 1 d'indice 0,08 représente bien la formation du composé à l'état pur; le point d'équivalence, très net, a lieu pour 3 équivalents d'acide par atome V en

accord avec la formule du complexe jaune rouge dont les sels ont déjà été préparés (29) (31).

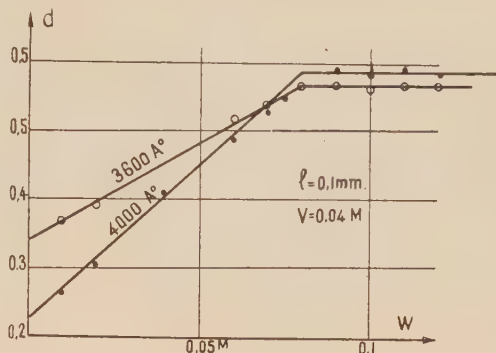
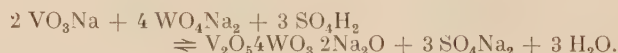


Fig. 3

La réaction s'écrit donc :



De plus, lorsqu'à partir de ce point d'équivalence on ajoute de la soude IN, afin d'effectuer un titrage en retour, on constate qu'à condition d'attendre quelque temps après chaque addition, surtout vers la fin du titrage, la courbe coïncide pratiquement avec celle du titrage direct. Simultanément la décoloration apparaît: le composé est donc beaucoup moins résistant à la soude que les décavanadates.

2. — Inexistence de composés correspondant à $n < \frac{1}{2}$.

Il a été montré qu'aux longueurs d'onde suffisantes (> 330 m μ) pour que l'absorption des ions polytungstiques en excès possible soit négligeable, la densité optique d ne varie plus au delà d'un rapport $\frac{W}{V} = 2$, ce qui prouverait

l'inexistence de composés à $n < \frac{1}{2}$.

Pour le vérifier, remarquons que la courbe d'indice 0,1 figure 1 présente un point d'inflexion assez marqué pour $x = 3$, correspondant au composé mis en évidence précédemment. Le reste du titrage correspond à celui d'une solution 0,02 en WO_4Na_2 (excès sur la quantité nécessaire pour former le composé). On peut s'en convaincre en examinant la courbe de titrage de WO_4Na_2 seul de concentration 0,02 (l'origine étant prise en $x = 3$, afin de faciliter les comparaisons) les points expérimentaux qui sont figurés par des croix se superposant bien (sauf tout au début) à la courbe d'indice 0,1. Sur cette dernière, on observe donc successivement :

a) la formation du composé à $n = 1$, pratiquement complète en $x = 3$;

b) la neutralisation du WO_4Na_2 en excès, au delà de $x = 3$, avec formation de polytungstates.

3. — Étude de la région plus acide.

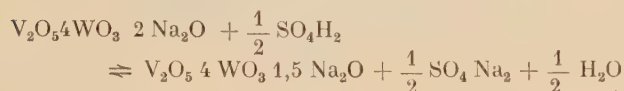
Pour les solutions à rapport $n = \frac{1}{2}$ théorique (courbe d'indice 0,08) nous avons recherché ce qui advenait pour la région acide ($x > 3$).

Comme nous l'avons vu dans un chapitre précédent les polyanions se dégradent en cation VO_2^+ , il était intéressant de savoir comment se comporteraient, dans ces conditions, les polyanions.

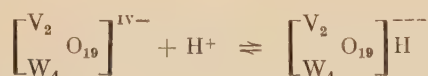
A cet effet, les solutions d'acidités voulues ont été préparées individuellement 3 jours avant les mesures

de leurs spectres, afin de pouvoir atteindre leur état définitif. On constate que :

a) pour des acidités immédiatement supérieures au point d'équivalence, il n'y a pas dégradation en cation ou en vanadates acides car d ne diminue pas. Cependant les courbes se modifient nettement et progressivement entre 3 et 3,5 équivalents : il se forme une espèce nouvelle et unique, car on observe un point isobestique (fig. 4) pour $\lambda = 394 \text{ m}\mu$, elle semble formée complètement vers 3,5 équivalents, en effet, la courbe obtenue avec 4 équivalents est superposable à la précédente (on a indiqué sur chaque courbe le nombre d'équivalents correspondants). Le supplément de $\frac{1}{2}$ équivalent correspondrait ainsi à la formation d'un sel acide suivant la réaction :



ou mieux :



On a observé les pH suivants :

3,25 équiv. : 2,77 3,5 équiv. : 2,26 4 équiv. : 1,86.

L'acidité supplémentaire correspondrait à un pK de l'ordre de 2,7-2,8, donc nettement plus faible que celui de $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\text{H}_2^{4-}$.

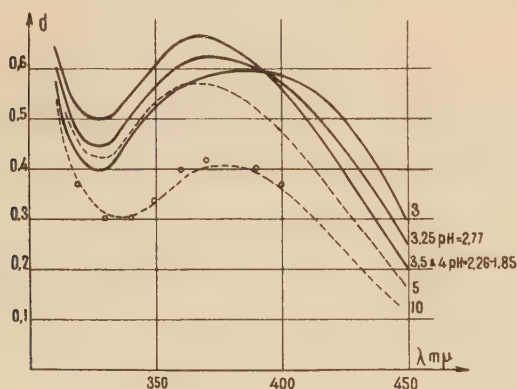


Fig. 4.

b) aux acidités supérieures, d diminue aux longueurs d'onde supérieures à 330 $\text{m}\mu$, car le composé vanadotungstique, tout comme le décavanadate, se dégrade en donnant VO_2^+ , peu absorbant dans cette région et des ions polytungstiques.

La proportion ainsi dégradée peut être évaluée à 0,14 pour $x = 5$ et 0,35 pour $x = 10$.

Ces chiffres montrent que les composés vanadotungstiques sont plus résistants à la dégradation acide, que les composés décavanadiques. Dans le dernier essai cité, $x = 10$ correspond à une acidité libre d'environ

$$0,04 (10 - 3,5) = 0,25;$$

or, pour une acidité libre de 0,11, 96 % de décavanadate sont déjà dégradés (voir chap. I).

4. — Étude de la région moins acide.

La comparaison des courbes d'indice 0 et 0,08 figure 1 dans leur région tamponnée, montre que la formation des

composés à $n = \frac{1}{2}$ apparaît dans une zone de pH bien plus élevée que celle des décavanadates, circonstance heureuse pour l'étude de leurs rapports mutuels, qu'on ne rencontre pas chez les vanadomolybdates.

On peut se demander si, dans la région de pH (7 à 8,5 environ) où se forme l'ion à $n = \frac{1}{2}$, il n'existe pas d'autres espèces que celles figurant dans l'équation de formation 1).

Cette région a donc été étudiée, avec des rapports $\frac{\text{V}}{\text{W}}$ qui n'étaient pas obligatoirement de $\frac{1}{2}$, mais parfois supérieurs, les rapports inférieurs n'ont pas été envisagés puisque nous avons démontré l'inexistence de composés à $n < \frac{1}{2}$.

a) *Rapports $\frac{\text{V}}{\text{W}} = \frac{1}{2}$.* — Nous avons étudié les solutions

correspondant à un volume d'acide ajouté inférieur à celui nécessaire pour atteindre le point d'équivalence, soit $x = 2,25; 1,5; 0,75$; et $0,5$ équivalents.

S'il existe pas dans cette région d'autre composé mixte que le composé précédemment décrit, les seuls espèces présentes sont, outre celui-ci, les tungstates et vanadates, qui ne peuvent exister qu'à l'état de WO_4^{2-} et métavanadate; puisque le pH est supérieur à 7 comme le prouvent les courbes de titrage figure 1 de WO_4Na_2 et VO_3Na (indice 0), en particulier, les décavanadates qui n'existent pratiquement pas, comme il a été dit plus haut. On a représenté figure 5, outre les courbes du complexe, celles de VO_3Na et des mélanges décrits ci-dessus (WO_4Na_2 n'est pas absorbant dans la région envisagée).

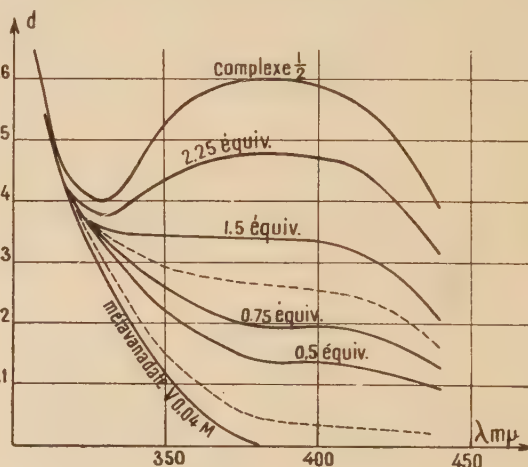


Fig. 5.

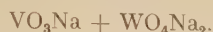
Il est facile de constater que les densités optiques d des mélanges sont intermédiaires entre la densité d_1 du complexe et celle d_2 du métavanadate; appelons α la proportion de V à l'état de composé mixte, on a pour toute longueur d'onde :

$$d = \alpha d_1 + (1 - \alpha) d_2.$$

Par exemple, pour $x = 1,5$ on obtient aisément à $\lambda = 440 \text{ m}\mu$ (où $d_2 = 0$) $\alpha = 0,555$; d'après cette valeur, calculons d à $\lambda = 350 \text{ m}\mu$ ($d_1 = 0,530$ et $d_2 = 0,120$): on obtient 0,347, alors que la valeur expérimentale est 0,344. Les autres vérifications ont donné lieu à des concordances analogues.

De même, nous avons porté figure 1 à $\lambda = 375 \text{ m}\mu$, d en fonction de x : nous obtenons une droite, ce qui prouve bien que dans toute cette région l'ion vanadotungstique est unique.

Remarque. — Il est important de noter que la droite précédente ne passe pas par l'origine, mais au-dessus; la raison en est que le composé vanadotungstique est si stable vis-à-vis du pH, que sa formation apparaît déjà en $x = 0$, comme le prouve l'accroissement de coloration déjà signalé par simple mélange des solutions



On a d'ailleurs représenté figure 1 le début de la courbe de neutralisation alcaline de VO_3Na (abscisses à gauche de $x = 0$) et l'on y voit qu'effectivement celle-ci n'est rejointe par la courbe d'indice 0,08 qu'à gauche de l'origine.

b) *Rapports* $\frac{V}{W} > \frac{1}{2}$. — Considérons la courbe de titrage d'un mélange toujours 0,04 en V, mais 0,02 en W. Le titrage instantané donne un point d'équivalence peu net vers $x = 0,85$, mais si l'on prépare d'avance chaque solution individuellement, en attendant 2 jours pour que l'équilibre s'établisse, on obtient un point d'équivalence stable et bien défini pour $x = 0,75$ (fig. 1 courbe 0,02) suivi d'un 2^e point vers $x = 1,125$. Nous avons obtenu des phénomènes aussi nets avec des solutions à plus forte proportion en V (0,06 en V et 0,02 en W).

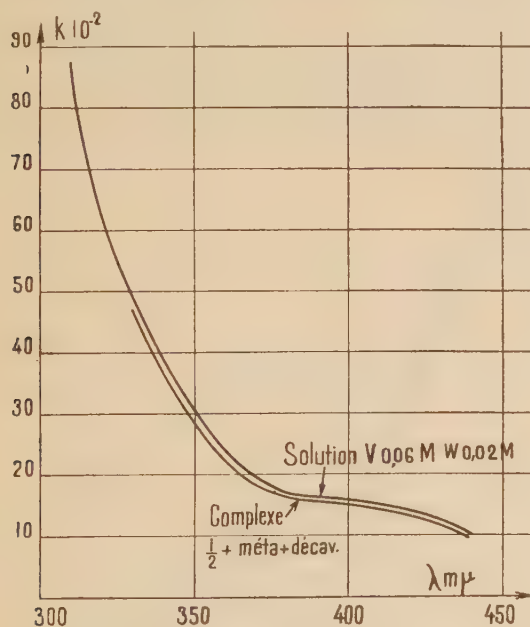


Fig. 6.

Il n'existe pratiquement pas de décavanadate dans la région précédant le 1^{er} point d'équivalence (puisqu'il n'existe qu'à des pH beaucoup plus faibles comme nous l'avons déjà dit, donc V présent dans cette région ne peut être qu'à l'état de VO_3Na ou de complexes vanadotungstiques. Or :

— si le composé à $n = \frac{1}{2}$ se forme quantitativement au 1^{er} point d'équivalence, il ne mobilisera que $\frac{1}{4}$ du V présent, puisque pour une concentration de 0,02 en W, il exigera 0,01 en V, soit le $\frac{1}{4}$ de celui mis en jeu; il nécessitera 3 équiv., d'acide par V combiné soit 0,75 équiv., par V total, c'est bien ce que nous avons trouvé pour valeur de x , le reste du VO_3Na restant inchangé;

— si le 2^e point d'équivalence correspond à la transformation du VO_3Na restant à l'état de décavanadate,

l'opération exige $\frac{3}{4} \times \frac{1}{2}$ équiv. d'acide et doit correspondre à $x = 0,75 + \frac{3}{4} \times \frac{1}{2} = 1,125$ équiv., c'est bien la valeur trouvée.

Pour vérifier que le 1^{er} point d'équivalence correspondait bien au complexe à $n = \frac{1}{2}$, nous avons mesuré le spectre d'une solution 0,06 en V et 0,02 en W acidifiée jusqu'à ce 1^{er} point, et nous avons comparé la courbe $d = f(\lambda)$ obtenue, avec la somme des d obtenues à partir du mélange devant exister en ce point: soit $\frac{0,06}{6}$ de V à l'état de

complexe, et de V à l'état de décavanadate (la solution contient en effet une petite quantité de décavanadate, environ 0,006, que nous avons décelée et dosée suivant une méthode indiquée plus loin), et $\frac{0,06 \times 5}{6}$ de V à l'état de

métavanadate, lesquelles sont connues séparément. La figure 6 montre que les 2 courbes coïncident sensiblement (les densités optiques sont indiquées en coefficient d'absorption rapporté à 1 atome V).

Dans le même but, on a tracé la courbe de $d = f(x)$; pour le mélange 0,04 en V et 0,02 en W à $\lambda = 390 \text{ m}\mu$. (voir fig. 1) elle présente bien une cassure nette en $x = 0,75$. Au delà de $x = 0,75$ la pente de la courbe augmente, l'absorption du décavanate venant s'ajouter à celle du complexe $n = \frac{1}{2}$ entièrement formé en $x = 0,75$.

Conclusion.

Dans la région de pH 6,5 à 8,5 le seul ion vanadotungstique se formant est l'ion $\left[\begin{smallmatrix} \text{W}_4 \\ \text{V}_2 \end{smallmatrix} \text{O}_{19} \right]^{iv-}$. A pH > 8,5 aucun ion mixte n'est susceptible d'exister. A pH < 6,5 (région comprise entre les 1^{er} et 2^e points d'équivalence des essais précédents) apparaissent les décavanadates si V est en excès, et peut-être d'autres vanadotungstates à $n > \frac{1}{2}$; nous nous efforcerons d'éclaircir ce point dans un paragraphe ultérieur.

B. — Sur l'existence de la série bichromatée.

FRIEDHEIM-LÖWY (15) et ROSENHEIM-PIECK (31) ont obtenu le sel de sodium de cette série en faisant réagir VO_3Na sur le paratungstate $12 \text{WO}_3 \cdot 5 \text{Na}_2\text{O}$, nous avons reproduit la même expérience.

1. — Rappel sur la structure des paratungstates.

Il n'est sans doute pas inutile de rappeler que le paratungstate renferme en solution 6 atomes W et que l'ion doit être formulé $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{v-}$.

SOUCHAY (35) a montré et il a été confirmé depuis, que lorsqu'on acidifie une solution de WO_4Na_2 afin de former l'ion paratungstique, suivant les proportions :



les propriétés de la solution sont très différentes de celles obtenues lorsqu'on dissout le paratungstate de sodium cristallisé. Il semble donc exister deux ions paratungstiques différents par leur complexité, sinon par leur formule: le 1^{er} obtenu par acidification récente de WO_4Na_2 a été dénommé A par SOUCHAY, il est beaucoup plus réactif que le 2^e (ion B). Les deux types de solutions tendent, au bout de plusieurs jours (20 jours environ) vers un état d'équilibre commun, soit 55 % d'ions A.

2. — Préparation des solutions et spectres.

a) *Préparation.* — Les solutions étaient 0,04 en V et 0,04 en W, proportion semblants les plus favorables à l'obtention de ces composés.

— Dans une 1^{re} série, WO_3Na_2 en solution a été acidifié par SO_4Na_2 en quantité suffisante pour obtenir la composition du paratungstate.

— Dans une 2^e série, VO_3Na a d'abord été dissous, puis la quantité calculée de paratungstate



le plus rapidement possible.

b) *Spectres.* — Les spectres entre 320 et 460 m μ ont été mesurés aussitôt leur préparation, sous une épaisseur de 0,2 mm. Celui de la solution 2 correspond à la courbe inférieure figure 7, et celui de la solution 1 à la courbe supérieure.

Par contre, si les spectres sont mesurés à divers intervalles de temps après la préparation des solutions, celui de la solution 1 reste inchangé, tandis que celui de la solution 2 évolue, jusqu'à rejoindre l'autre. La figure 7 représente les différentes courbes de la solution 2 en fonction du temps en jours.

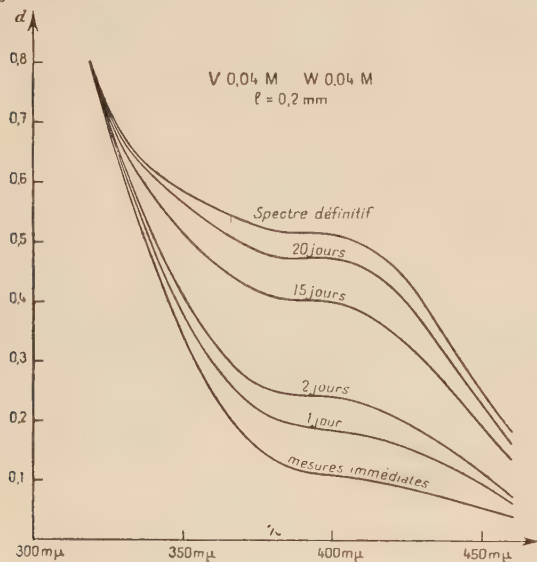


Fig. 7.

c) *Interprétation.* — L'évolution en fonction du temps est aisée à comprendre lorsqu'on connaît le comportement des solutions de paratungstate.

Les solutions 1 récentes renfermant l'ion A très réactif adoptent aussitôt leur état définitif.

Les solutions 2 récentes renfermant l'ion B très stable ne peuvent donner lieu à une réaction que dans la mesure ou l'équilibre



très lent, peut se déplacer dans le sens $\rightarrow$.

Effectivement, l'état définitif n'est atteint que dans le même laps de temps environ que celui trouvé par SOUCHAY pour réaliser l'équilibre ion B $\rightleftharpoons$ ion A. Il faut noter que les solutions de paratungstate cristallisé (ion B) récemment bouillies, se comportent de la même façon que celles de l'ion A, ce qui prouve qu'à haute température, l'équilibre est en faveur de l'ion A.

D'autre part, on a porté en pointillé figure 5 les courbes supérieures et inférieures de la figure 7, en tenant compte du changement d'ordonnées, car les premières ont été obtenues avec des épaisseurs de 0,1 mm, contre 0,2 mm pour les autres.

Remarquons que la courbe supérieure s'intercale aisément dans le réseau de celle de la figure 5, ce qui prouve que les solutions doivent renfermer l'ion à $n = \frac{1}{2}$ et cela dans une proportion de 2 % (comparaison à $\lambda = 400 \text{ m}\mu$ de d avec celle du composé à $n = \frac{1}{2}$ pur).

La courbe inférieure diffère à peine de celle du métavanadate (l'absorption du paratungstate n'ayant pas réagi est considérée comme négligeable).

Il s'ensuit que les solutions récentes de VO_3Na + paratungstate ne renferment, outre ces constituants, que le complexe à $n = \frac{1}{2}$, en aucun cas, il n'y a indice de la formation d'ions à $n = 1$. Si la cristallisation donne naissance à une série correspondant à un tel rapport, elle provient vraisemblablement de sel double ou de cristaux mixtes.

3. — Comportement des solutions vieilles de paratungstates.

Dans cette série d'essais, au lieu de mesurer le spectre des mélanges VO_3Na paratungstate d'âge divers, nous avons mesuré les spectres de solutions de paratungstate seul, aussitôt après addition de VO_3Na .

Puisque, comme nous l'avons vu, VO_3Na réagit instantanément sur l'ion A et non sur l'ion B, on voit que ces mesures permettront de suivre l'évolution de la solution de paratungstate, par comparaison du spectre obtenu, avec celui que donnerait une solution d'ions A purs (solution 1 des essais précédents).

Nous avons représenté figure 8 les spectres de solutions

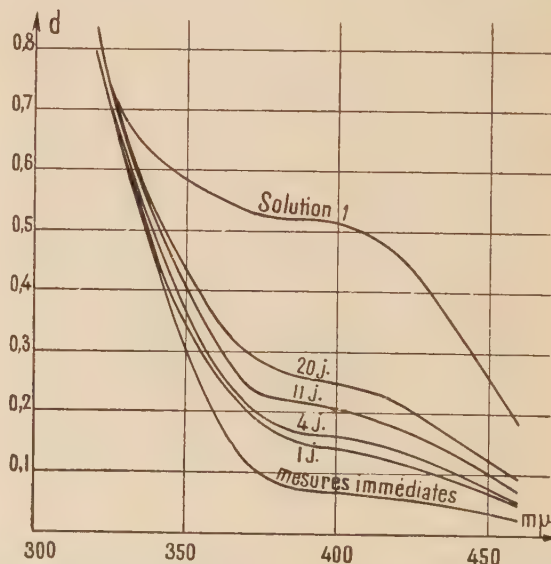


Fig. 8.

d'ions B à diverses périodes de vieillissement, immédiatement après addition de VO_3Na . Ils tendent vers une limite au bout de 21 jours, limite pour laquelle l'équilibre ion A $\rightleftharpoons$ ion B, doit être atteint. La comparaison des densités optiques à $\lambda = 400 \text{ m}\mu$ montre que la proportion d'ions A est alors de 51 % (SOUCHAY avait trouvé 55 % par polarographie).

Conclusion.

L'action de VO_3Na sur les solutions paratungstiques confirme l'existence de 2 ions paratungstiques A et B. Le 1^{er} réagit instantanément et le 2^e n'agit que très lente-

ment, et dans la mesure où il conduit à A par déplacement de l'équilibre :



De plus, cette action ne conduit pas à un composé à $n = 1$, mais seulement au composé à $n = \frac{1}{2}$ déjà étudié, qui est en présence d'ions métavanadiques et tungstiques, n'ayant pas réagi.

C. — Étude des solutions
vanadotungstiques riches en vanadium.

Recherche des complexes correspondant à $n > \frac{1}{2}$.

L'existence du composé à $n = \frac{1}{2}$ ayant été démontrée, et son domaine de stabilité précisé, nous avons entrepris l'étude des solutions à forte teneur en V, pour savoir s'il n'existait pas de composés à $n > \frac{1}{2}$. Les recherches précédentes ont prouvé que si ces composés existent, ce ne peut être au-dessus de pH 6,5, région dans laquelle le seul composé mixte en équilibre avec les constituants est celui à $n = \frac{1}{2}$.

Il nous faut donc les rechercher dans le même domaine que celui des décavanadates, en particulier aux alentours du point d'équivalence, à pH 4,5. C'est ce que nous avons fait en construisant les courbes de $d = f(W)$, qui se révélaient presque rectilignes jusqu'à la concentration de 0,08 correspondant à $n = \frac{1}{2}$.

Nous étions tenté de croire ainsi qu'aucun autre composé ne pouvait exister dans les conditions de nos expériences, en dehors du composé à $n = \frac{1}{2}$, mais les études sur la dégradation de celui-ci, nous ont amenée à changer d'avis. Nous exposerons donc tout d'abord par quel procédé nous avons pu déceler l'existence de composés à $n > \frac{1}{2}$.

1. — Méthode analytique employée.

a) *Principe.* — Il a été montré que, à l'équilibre, le vanadotungstate pouvait résister à des pH plus élevés que le décavanadate. Il en va tout autrement lorsqu'on considère la vitesse de dégradation en milieu alcalin : lorsqu'on traite les deux composés par un tampon alcalin, (dans lequel aucun des deux ne puisse subsister à l'équilibre), la vitesse de disparition du décavanadate très résistant à l'action des ions OH^- est faible, alors que le dérivé mixte se décolore très rapidement. On a donc là un moyen de déceler et doser les décavanadates dans les mélanges vanadotungstiques, et par suite V non combiné à l'état de composé mixte, puisqu'au pH où ces mélanges sont obtenus ($\sim 4,5$), V non combiné ne peut être qu'à l'état de décavanadate.

Bien entendu, il est difficile dans un mélange de dire à quel moment, après traitement alcalin, le composé mixte aura disparu, d'autre part si l'on attend trop longtemps, une partie du décavanadate aura pu se décomposer ; en conséquence, il faudra suivre cinétiquement la dégradation, après traitement alcalin, pour avoir une estimation exacte du décavanadate qu'il contenait à l'origine.

b) *Essais préliminaires.* — La solution alcaline choisie est un mélange CO_3Na_2 0,5 M + CO_3HNa 0,1 M ; son pH est 9,7 environ, et il se maintient sensiblement constant, au cours de la dégradation après mélange avec la solution à étudier.

On mélange à volumes égaux la solution à étudier et le tampon alcalin, et on mesure la densité optique d du mélange en fonction du temps t à $\lambda = 400 \text{ m}\mu$ (longueur

d'onde pour laquelle la densité de VO_3Na est négligeable vis-à-vis de celle du décavanadate).

A titre d'exemple, la figure 9 représente la courbe obtenue avec des solutions 0,01 en V : dans la première V est à l'état de décavanadate, dans la deuxième qui renfermait en outre W à la concentration 0,02 il est à l'état de vanadotungstate ($n = \frac{1}{2}$).

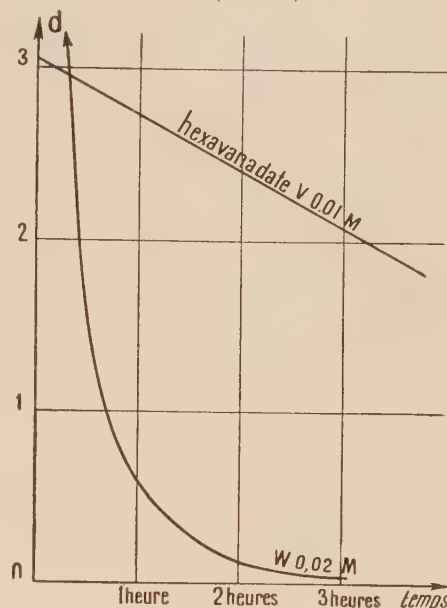


Fig. 9.

La première qui représente une réaction du 1^{er} ordre à son début (voir fig. 9) est sensiblement une droite ; quant à la deuxième, elle montre la décroissance rapide de la concentration en composé mixte qui devient pratiquement nulle en 2 h (les densités ont été rapportées à 0,5 cm, mais nous n'avons évidemment pas fait toutes nos mesures avec une telle épaisseur).

Si nous opérons maintenant avec un mélange à parties égales des deux solutions précédentes, que nous traitons aussitôt (pour éviter une réaction lente ultérieure entre décavanadate et vanadotungstate à $n = \frac{1}{2}$ pouvant

donner lieu à d'autres composés mixtes) par le tampon, la courbe de $d = f(t)$ (fig. 10) se compose de 2 parties : la première très abrupte correspond à la décomposition du composé vanadotungstique ; dans la seconde qui est rectiligne et légèrement inclinée on assiste à la décomposition du décavanadate seul ; son inclinaison est d'ailleurs la même.

Il est donc possible d'évaluer la concentration du décavanadate au temps 0 en extrapolant cette partie rectiligne à $t = 0$: les valeurs de d obtenues coïncident avec celles attendues, en effet, la valeur de d ainsi mesurée est exactement moitié moindre de celle que nous avons obtenue avec la solution de décavanadate pure V 0,01 (voir fig. 9). Il faut évidemment supposer que la densité du métavanadate issu des dégradations est négligeable devant celle du décavanadate restant.

Ces essais prouvent que la décomposition du complexe mixte n'influe pas sur celle du décavanadate et que le dosage de ce dernier peut se faire facilement par le procédé indiqué.

c) *Mode opératoire.* — Mélanger volumes égaux de tampon et de la solution dont on veut déterminer la teneur en décavanadate ; noter d en fonction de t . Dès que la

courbe devient rectiligne, extrapoler à $t = 0$ cette partie rectiligne.

Comparer la valeur d_0 obtenue à celle de solutions de décavanadate de concentration connue, et située au voisinage de celle à déterminer.

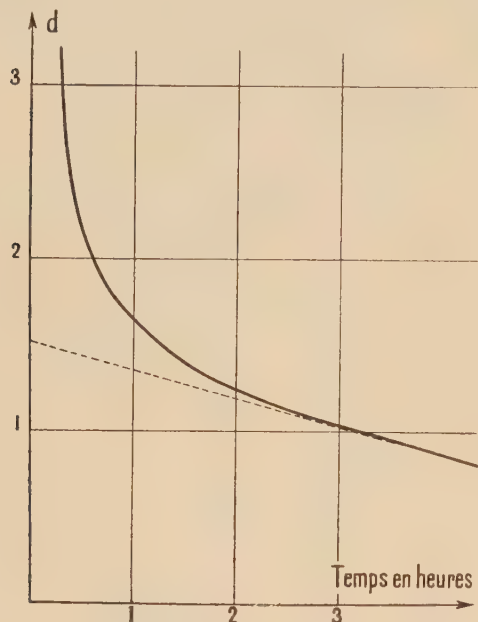


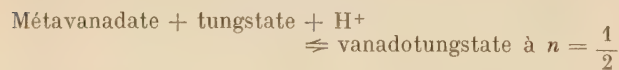
Fig. 10.

2. — Existence d'autres composés vanadotungstiques.

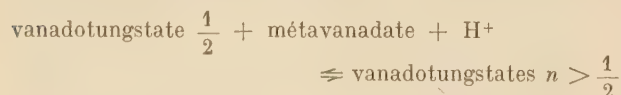
a) *Preuve de leur existence.* — Nous avons acidifié jusqu'à pH $\sim 4,5$ suivant la manière déjà décrite une solution de $\text{VO}_3\text{Na} + \text{WO}_4\text{Na}_2$ 0,18 en V et 0,02 en W, donc à fort excès de V. Si le composé à $n = \frac{1}{2}$ se formait seul, une concentration de 0,1 en V rentrerait dans cette formation et il resterait une concentration de 0,08 en V à l'état de décavanadate. Le mode de dosage indiqué précédemment donne seulement 0,05. Puisqu'il a été démontré que le comportement du décavanadate n'est pas influencé lors de la destruction du vanadotungstate par le tampon, il faut donc admettre que le chiffre 0,05 correspond bien à la réalité et qu'une partie importante de V a dû donner naissance à des composés plus riches en V que celui à $n = \frac{1}{2}$.

b) *Préparation des solutions. Preuve d'un état d'équilibre.* — Les solutions renfermant des proportions variables $\frac{V}{W}$ à pH $\sim 4,5$ pouvaient être préparées de deux façons :

— soit par acidification directe et progressive d'un mélange $\text{VO}_3\text{Na} - \text{WO}_4\text{Na}_2$ en proportions voulues, jusqu'à pH 4,5. D'après ce que nous avons vu, on assiste d'abord à l'équilibre :



(qui correspond à la région de pH 8 à 6,5) suivi lorsque l'acidité s'accroît de :



le VO_3Na en excès passe à l'état de décavanadate ;

— soit par mélange de solutions de décavanadate et vanadotungstate à $n = \frac{1}{2}$ préparées séparément à

$$\text{pH} \sim 4,5.$$

En définitive, à pH 4,5 on doit assister à l'équilibre vanadotungstate $n = \frac{1}{2} + \text{décavanadate}$



mais étant donné ce que l'on sait de la réactivité des décavanadates, les solutions obtenues par le 1^{er} procédé doivent atteindre l'équilibre final (s'il existe) bien plus rapidement que celles obtenues par l'autre procédé.

Effectivement, on a constaté que :

a) Les solutions 1 et 2 tendent vers un équilibre unique car au bout d'un temps suffisamment long elles se comportent d'une manière identique dans le tampon alcalin.

b) Les solutions 2 mettent plus longtemps que les solutions 1 à atteindre cet état.

Une solution 1 à rapport $\frac{V}{W} = 1$ atteint l'équilibre en 2 jours, alors qu'il faut plus de 10 jours à la solution 2.

La figure 11 donne un exemple de dosages d'une solution du type 2, mais 0,12 en V et 0,02 en W, à différentes époques de son évolution.

c) La durée d'établissement de l'équilibre est d'autant plus grande que le rapport $\frac{V}{W}$ est plus élevé. Une solution

à rapport $\frac{V}{W} = 4$ est à l'équilibre au bout de 5 ou 6 jours,

une solution de rapport $\frac{V}{W} = 6$ est à l'équilibre seulement 7 jours après sa préparation.

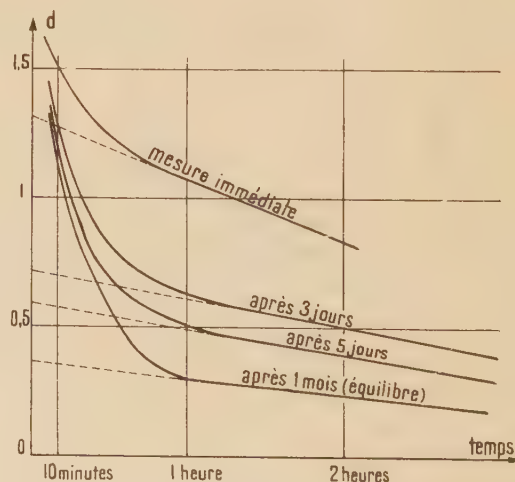


Fig. 11.

c) *Spectres des solutions.* — Les spectres des solutions 1 et 2 ont été suivis au cours de leur évolution entre 250 et 400 mμ. Nous avons constaté que les spectres ne variaient pas au cours de cette évolution (les écarts observés ne sont pas supérieurs aux erreurs de mesures) et de plus ceux des solutions 1 et 2 sont à peu près identiques.

Étant donné le comportement des solutions 2, obtenues par mélange de vanadotungstate $n = \frac{1}{2}$ et décavanadate, qui n'évoluent que très lentement, cela signifie que les

spectres des vanadotungstates à $n > \frac{1}{2}$ sont intermédiaires entre celui des vanadotungstate $n = \frac{1}{2}$ et du décavanadate.

On explique ainsi pourquoi $d = f(W)$ varie linéairement (fig. 3) et pourquoi on ne peut mettre en évidence par spectrophotométrie les vanadotungstates à $n > \frac{1}{2}$.

3. — Études définitives.

a) *Conditions opératoires.* — Nous avons préparé des solutions suivant le 1^{er} mode opératoire, elles étaient 0,02 en W (parfois 0,05) et renfermaient des concentrations variables en V. Nous appellerons R les rapports $\frac{V}{W}$ introduits.

Le décavanadate présent était dosé de temps à autre pour vérifier si l'équilibre était bien atteint, on s'est aperçu ainsi qu'aux fortes valeurs de R, il était long et difficile d'obtenir une valeur finale stable à 20°; c'est pourquoi nous avons opéré à 37° (les solutions étaient maintenues dans un thermostat à cette température), mais les dosages étaient toujours effectués à 20°. La concentration en Na Cl était constante et égale à 0,5 M.

En ce qui concerne les dosages, pour les faibles valeurs de R (de l'ordre de 1), la densité du métavanadate issu de la décomposition du composé mixte n'est pas négligeable devant celle du décavanadate qui se trouve en faible quantité dans les solutions; de d_0 mesurée par extrapolation, il faut donc retrancher celle du métavanadate libéré.

Soit c la concentration totale en V, α la proportion à l'état de décavanadate; $1 - \alpha$ est la proportion de VO_3 Na libéré. Appelons en outre H et h les coefficients d'absorption (rapportés à 1 atome V) du décavanadate et du métavanadate; si d_0 est rapporté à 1 cm d'épaisseur:

$$d_0 = Hc\alpha + hc(1 - \alpha)$$

d'où:

$$c = \frac{d_0 - hc}{H - h}$$

$$A \lambda = 400 \text{ m}\mu \quad H = 665 \quad h = 6,2.$$

On voit que pour d_0 suffisamment grand (proportion élevée de décavanadate) on peut appliquer la formule simplifiée:

$$\alpha = \frac{d_0}{Hc}.$$

b) *Mode de représentation des résultats.* — En abscisses, nous représenterons la fonction de formation

$$\bar{n} = \frac{V \text{ combiné}}{W \text{ introduit}}$$

Étant donné que nous étudions une région riche en V, tout W introduit doit être combiné, et l'on a aussi bien:

$$\bar{n} = \frac{V \text{ combiné}}{W \text{ combiné}}$$

Pour évaluer V combiné, on remarquera que:

$$V \text{ combiné} = V \text{ introduit} - V \text{ libre}$$

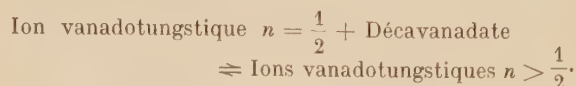
et comme V libre est obligatoirement sous forme de décavanadate, on l'évalue par la méthode précédemment décrite, d'où V combiné et par suite $\bar{n}$.

En ordonnées, nous représenterons:

$$pV_{10} = -\log |V_{10}| \text{ par analogie avec pH.}$$

$|V_{10}|$ est la concentration en décavanadate libre; elle est égale à la concentration en V libre, puisque le décavanadate renferme 10 atomes V. Cette quantité a pour expression $\frac{ac}{10}$,

Un tel mode de représentation permet de ramener notre étude au cas de la neutralisation de l'ion d'un polyacide par un acide fort; en effet les équilibres à pH $\sim 4,5$ étant de la forme:



le réactif de titrage peut être considéré ici comme le décavanadate, ce qui incite à porter pV_{10} en ordonnées.

Les pentes des courbes $pV_{10} = f(n)$ et leurs points d'inflexion doivent nous indiquer la nature des composés formés.

Le tableau donne un exemple des résultats obtenus.

— 1^{re} colonne: rapport $R = \frac{V}{W}$ mis en jeu.

— 2^e colonne: concentration en décavanadate

= Concentration en V à l'état de décavanadate libre
10

— 3^e colonne: — log des chiffres de la colonne 2.

— 4^e colonne: $\bar{n} = \frac{V \text{ introduit} - V \text{ libre}}{W}$.

R	$(V_{10})10^3$	pV_{10}	$\bar{n}$
0,5	0,078	4,11	0,47
1	0,203	3,69	0,90
2	0,527	3,28	1,74
3	0,927	3,03	2,54
4	1,62	2,79	3,19
5	2,17	2,66	3,91
6	2,90	2,54	4,55
7	3,52	2,45	5,24
8	4,16	2,38	5,92
9	5,12	2,29	6,44
10	6,00	2,22	7,00
11	7,10	2,15	7,44
12	8,50	2,07	7,75
14	11,0	1,96	8,50
16	14,16	1,85	8,92
18	17,94	1,75	9,03

Les résultats indiqués dans ce tableau sont relatifs à une concentration W 0,02.

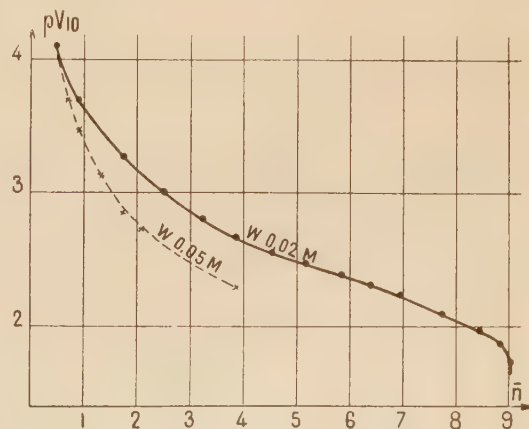


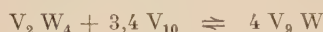
Fig. 12.

Les mêmes résultats sont reproduits figure 12, ainsi que ceux relatifs à une concentration 0,05 en W, mais ces derniers ont été interrompus au delà de $\bar{n} = 4$, car les concentrations en V eussent été excessives.

c) *Calculs.* — Après la pente assez forte succédant au point d'équivalence du composé à $n = \frac{1}{2}$, on traverse une région de faible pente aboutissant à un point d'équivalence net pour $\bar{n} = 9$, indice de l'existence d'un complexe correspondant à $n = 9$, donc à structure de décavanadate, dans lequel 1 W serait substitué à 1 V.

La région aplatie comprise entre $\bar{n} = \frac{1}{2}$ et $\bar{n} = 9$ ne montre pas de point d'équivalence, mais on peut se demander si d'autres composés intermédiaires peu stables n'existeraient pas. Les calculs qui suivent vont nous permettre d'élucider cette question :

La réaction de formation du composé à $n = 9$ à partir de celui à $n = \frac{1}{2}$ peut s'écrire schématiquement :



où l'on a figuré seulement les atomes V et W composants. C'étant la concentration en W; on peut écrire les 2 équations suivantes, où les $| \quad |$ figurent les concentrations (la force ionique est pratiquement constante).

$$\begin{aligned} 2|V_2 W_4| + 9|V_9 W| &= \bar{n}c \\ 4|V_2 W_4| + |V_9 W| &= c \end{aligned}$$

d'où l'on tire :

$$\begin{aligned} |V_9 W| &= c \frac{(2\bar{n} - 1)}{17} \\ |V_2 W_4| &= c \frac{(9 - \bar{n})}{34} \end{aligned}$$

Ceci, à condition qu'aucun autre composé que ceux envisagés n'intervienne.

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre ainsi envisagé s'écrit :

$$K = \frac{\left[\frac{c(2\bar{n} - 1)}{17} \right]^4}{|V_{10}|^{3,4} c \frac{9 - \bar{n}}{34}}$$

d'où :

$$\log(9 - \bar{n}) - 4 \log(2\bar{n} - 1) = 3,4 pV_{10} + 3 \log c - \log \frac{17^3}{2} K.$$

Cette formule montre qu'en portant l'expression

$$\log(9 - \bar{n}) - 4 \log(2\bar{n} - 1)$$

en fonction de pV_{10} , on doit obtenir une droite de pente 3,40. C'est ce qu'on a fait en utilisant les valeurs de la figure 12 (le tableau donne un exemple pour la concentration 0,02 en W); les points figure 13 se placent bien sur les droites de pentes 3,45 (0,02 en W) et 3,42 (0,05 en W) : la vérification est donc excellente.

$\bar{n}$	pV_{10}	$\log(9 - \bar{n}) - 4 \log(2\bar{n} - 1)$
1	3,64	0,903
1,5	3,34	— 0,337
2	3,14	— 1,055
3	2,84	— 2,018
4	2,64	— 2,681
5	2,48	— 3,216
6	2,36	— 3,687
7	2,22	— 4,257
8	2,05	— 4,704

D'autre part, les courbes relatives à deux concentrations

différentes en W doivent être décalées, dans le sens des ordonnées, de 3 unités pour $\Delta \log c = 1$; ici

$$\Delta \log c = \log \frac{0,05}{0,02} = 0,4$$

ce qui doit conduire à un décalage de 1,20; celui que nous trouvons varie de 1,20 à 1,25.

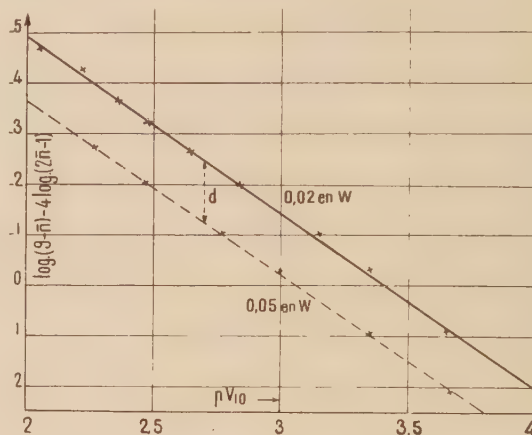


Fig. 13.

Quant à la valeur de K, constante d'équilibre à la force ionique utilisée et à pH $\sim 4,5$ entre les deux composés vanadotungstique et le décavanadate, on peut l'obtenir à partir de l'abscisse à l'origine :

$$\log K = -1,67 \quad K = 2,14 \cdot 10^{-2}.$$

Remarque. — La figure 12 permet de calculer la proportion de chacun des 2 composés mixtes en fonction de la concentration en décavanadate libre. Cette dernière peut être obtenue à partir des ordonnées et la proportion α' de composé $n = 9$ peut être obtenue à partir des abscisses.

On a en effet :

$$9\alpha + \frac{1}{2}(1 - \alpha') = \bar{n} \quad \text{et} \quad \alpha' = \frac{\bar{n} - 0,5}{8,5}$$

Conclusion.

Aux alentours de pH 4,5, l'étude des mélanges vanadates-tungstates montre qu'il existe dans ces solutions, outre le complexe à $n = \frac{1}{2}$ déjà mentionné et le décavanadate libre, un complexe à $n = 9$ à structure de décavanadate, les proportions de chacun d'eux dépendant du rapport $\frac{V}{W}$ dans la solution. Enfin, il n'existe pas, du moins en proportion appréciable, de dérivé intermédiaire entre ceux à $n = \frac{1}{2}$ et $n = 9$. Par analogie avec le décavanadate pentasodique, dont il se rapproche beaucoup, on peut attribuer au complexe à $n = 9$ la formule $\left[\frac{V_9}{W} O_{28} \right]^{9-}$.

D. — Série pourpre.

1. — Généralités.

On sait que le comportement et la structure des isopolytungstates sont très différents de ceux des hétéropolytungstates, c'est-à-dire les polytungstates renfer-

ment dans leur structure un atome étranger, tel que P, Si, B qui est le centre de symétrie de l'édifice ionique. Les métatungstates, quoique ne renfermant pas d'atome étranger, se comportent comme des représentants de la deuxième catégorie, et doivent renfermer comme ceux-ci 12 atomes W dans leur structure.

Étant donné qu'on a pu obtenir des isopolyanions mixtes tels que ceux dont nous avons parlé, on peut également se demander s'il est possible de remplacer partiellement les W dans la structure du métatungstate.

Effectivement, FRIEDHEIM (14) et ROSENHEIM (30, 31) ont obtenu des sels pourpres mixtes, chez lesquels W se comporte comme dans les métatungstates (non précipitation de WO_3 par les acides forts), avec lesquels il sont sans doute isomorphes.

2. — Préparation et analyse du sel d'ammonium.

a) *Préparation.* — ROSENHEIM-PIECK (31) ont trouvé que seul, le sel d'ammonium peut être obtenu avec un bon rendement, nous avons d'ailleurs suivi leur procédé, mais nous le décrirons avec un peu plus de détails, car les produits et le mode opératoire doivent obéir à certaines spécifications si l'on désire obtenir un bon rendement.

On prépare du paratungstate d'ammonium à partir de WO_3Na_2 en solution, acidifiée de façon à présenter la composition du paratungstate. La solution obtenue est ajoutée à une solution concentrée et bouillante de NH_4Cl : le paratungstate d'ammonium peu soluble précipite; après refroidissement on essore, on lave à l'eau et on sèche à l'air.

On prépare V_2O_5 en ajoutant à une solution de



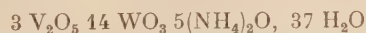
ClH en quantité suffisante pour déplacer le sodium. L'acide vanadique précipite entièrement au bout d'une huitaine de jours, à partir de la solution claire, sous forme de croûtes faciles à essorer, à laver et à sécher.

A un litre d'eau bouillante on fait des additions successives de paratungstate d'ammonium et de V_2O_5 en ayant soin que ce dernier soit en excès en fin d'opération. Après 2 h d'ébullition, on filtre et on concentre par ébullition jusqu'à environ $1/4$ du volume primitif.

Le vanadotungstate pourpre cristallise sous forme de gros cristaux octaédriques, faciles à distinguer des cristaux jaune rouge de l'autre série qui n'apparaissent qu'après.

Comme l'acide métatungstique, l'acide correspondant au sel pourpre est extractible à l'éther en milieu acide; mais lorsqu'on veut le faire cristalliser à partir de la solution rouge orange obtenue il ne tarde pas à se décomposer avec précipitation de V_2O_5 : il semble donc moins stable que l'acide métatungstique, lui-même, moins stable que les hétéropolyacides, auxquels il se rattache.

b) *Analyse.* — La composition



donnée par la littérature paraissant insolite, nous avons voulu vérifier le rapport $\frac{W}{V}$.

Pour le dosage de V, nous avons utilisé la coloration donnée par H_2O_2 en milieu acide, due au cation peroxydé de couleur rouge grenat (voir chapitre II), après nous être assuré que la présence de W ne gênait pas le dosage, le milieu est environ 4 N en SO_4H_2 et 0,15 M en H_2O_2 .

Dissoudre 5 g de sel proupre dans 50 cm^3 d'eau; à une prise d'essai de 1 cm^3 , ajouter un peu de NaOH 10 N et porter à l'ébullition pour détruire le composé, après refroidissement ajouter 0,6 cm^3 de H_2O_2 10 M et 20 cm^3 de SO_4H_2 10 N, et compléter à 50 cm^3 .

Mesurer d à $\lambda = 460 \text{ m}\mu$ sous une épaisseur de 1 cm.

Opérer de même pour l'essai de comparaison, mais en

utilisant au lieu de 1 cm^3 de solution à doser, 1 cm^3 de VO_3Na 0,1 M.

On obtient ainsi 1,28 milliatome-gramme de V par gramme de substance.

Pour le dosage de W, on a calciné un poids donné de substance, du poids du résidu ($\text{WO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$), nous avons retranché celui de V_2O_5 , que nous pouvons connaître d'après le dosage précédent de V; on obtient ainsi 3,03 milliatome W par gramme de substance.

Le rapport $\frac{W}{V}$ est ainsi égal à $\frac{3,03}{1,28} = 2,36$, chiffre très voisin du rapport $\frac{14}{6} = 2,35$ prévu.

On remarquera qu'un tel rapport ne peut correspondre exactement à une structure métatungstique qui implique au total 12 atomes ($V + W$), alors que le rapport trouvé correspond à $7W + 3V$, soit 10 atomes au total. Cependant ces substances ont indubitablement un comportement analogue à celui des métatungstates; le rapport qui s'en rapprocherait le plus serait $8W + 4V$, soit $\frac{W}{V} = 2$: il n'est pas exclu que les cristaux obtenus soient des cristaux mixtes du précédent avec du métatungstate.

c) *Spectre d'absorption.* — On a représenté figure 14 le coefficient d'absorption en fonction de λ , rapporté, comme d'ordinaire à 1 atome V. A titre de comparaison, on a figuré également le coefficient du vanadotungstate à $n = \frac{1}{2}$.

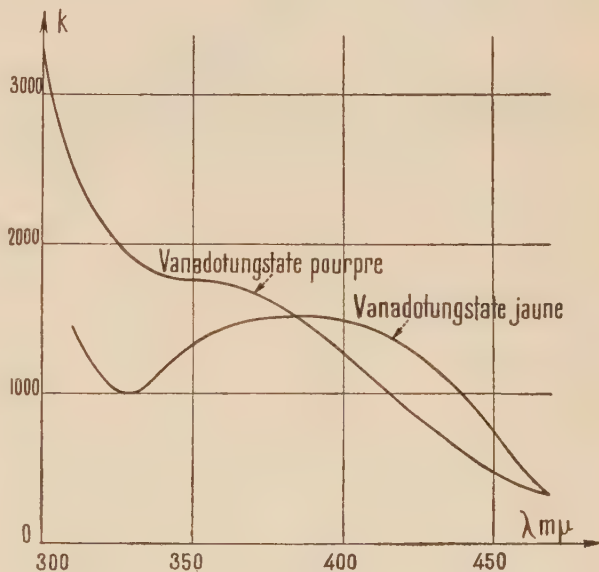


Fig. 14.

3. — Action des acides.

a) *Titrage par SO_4H_2 1 N.* — Nous avons titré potentiométriquement une solution 0,02 en V par SO_4H_2 1 N en milieu ClNa 0,5 M.

Les mesures ont été exprimées en $-\log C_H$ ou C_H est la concentration en ions H^+ ; l'électrode avait été préalablement étalonnée en concentration d'ions H^+ à l'aide de solutions de SO_4H_2 0,1 et 0,004 N.

Comme il fallait s'y attendre, d'après les propriétés de l'acide métatungstique, l'acide vanadotungstique pourpre est un acide fort, car les C_H mesurés correspondent pratiquement à la concentration d'ions H^+ ajoutés.

b) *Comportement en milieu fortement acide.* — On a préparé différentes solutions 0,004 en V diversement acidifiées par ClO_4H . La valeur finale de l'absorption est

atteinte au bout de 4 jours environ. Sous l'action de l'acide, le complexe se décompose et se trouve en solution mélangé au cation VO_2^+ et à de l'acide tungstique.

Au bout de quelques jours, on obtient un précipité de WO_3 hydraté au-delà d'une concentration 4 M en acide, alors que ce précipité est immédiat pour les autres catégories de vanadotungstates.

Les spectres tendent vers une limite à partir de ClO_4H 2 M environ : les spectres des solutions 2 M et 3 M sont confondus.

Cependant la décomposition n'est pas complète; la proportion de composé pourpre restant est obtenue par le rapport

$$\frac{d \text{ observée}}{d \text{ mesurée en solution non acide}}$$

Pour ClO_4H 3 M, il ne reste plus environ que 1/4 de la concentration initiale en complexe au bout de 8 jours, ceci est vérifié tout le long de la courbe $d = f(\lambda)$ figure 15, jusqu'à $\lambda = 380 \text{ m}\mu$, longueur d'onde pour laquelle VO_2^+ et les composés polytungstiques provenant de la décomposition deviennent absorbant (leurs courbes ont été représentées sur la même figure).

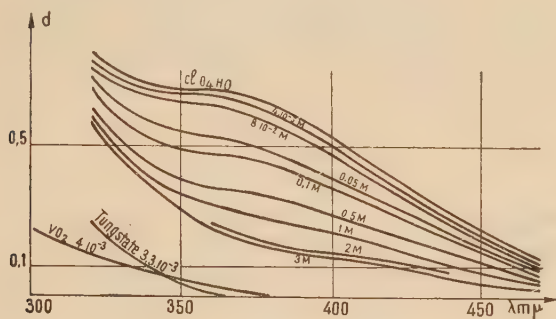


Fig. 15.

Voici pour les différentes concentrations de ClO_4H , la proportion de complexe restant en solution :

Concentration en ClH	0,05	0,5	2	3	4
Proportion	0,80	0,55	0,29	0,28	Précipité

On observe qu'à partir de ClO_4H 2 M, la proportion de complexe en solution tend pratiquement vers une limite, nous avons observé le même phénomène lors de l'étude du comportement des acides phospho-germano- et silico-molybdique en milieu acide (11), à l'action destructrice des ions H^+ sur le complexe se superpose l'action stabilisatrice de la force ionique qui va en croissant lorsque la concentration en ClO_4H augmente.

En opérant sur des solutions dix fois plus concentrées en V, soit 0,04, on constate que l'action de l'acide est plus lente, mais à concentration égale en ClO_4H , la proportion de complexe restant est à peu près la même : voir figure 16 la courbe de $d = f$ (concentration en ClO_4H) pour $\lambda = 410 \text{ m}\mu$ et $l = 0,1 \text{ mm}$ à diverses époques.

On remarquera que la stabilité aux acides du complexe pourpre est du même ordre que celle du complexe jaune rouge : 35 % de ce dernier sont dégradés pour 10 équivalents d'acide par atome V, alors que dans les mêmes conditions (concentration 0,04 en V) 44 % du complexe pourpre sont dégradés (il suffit de comparer d à une concentration 0,4 d'acide avec d en l'absence d'acide).

4. — Action des bases.

a) Courbe de titrage potentiométrique. — L'équilibre n'étant pas instantané, les solutions ont été préparées à

l'avance (4 jours) et le titrage a été effectué point par point, on s'était assuré au préalable que les solutions étaient bien à l'équilibre. Les solutions sont 0,02 M en V et 0,5 M en ClNa , et la soude employée était normale.

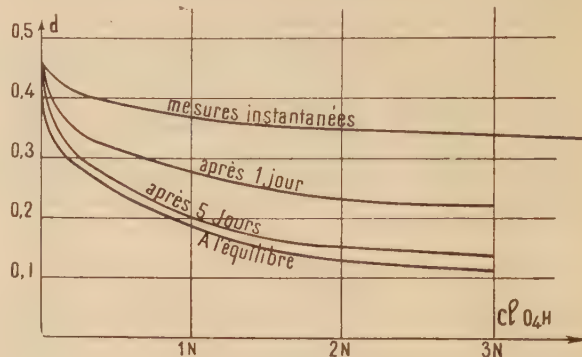


Fig. 16.

La courbe qui est représentée figure 17 a été prolongée du côté acide afin d'en avoir l'allure générale.

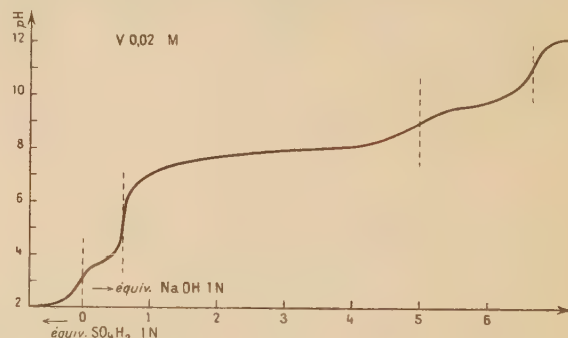
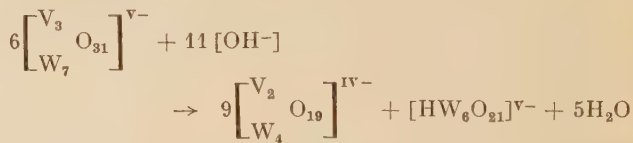


Fig. 17.

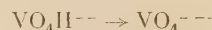
Le premier point d'équivalence qui doit correspondre à la transformation du vanadotungstate pourpre en composé jaune rouge, apparaît pour 0,6 équiv. de soude/V c'est bien la quantité requise pour la réaction, en effet elle s'écrit :



Composé pourpre Composé jaune rouge Ion paratungstique

Un deuxième point d'équivalence apparaît pour 5 équivalents par atome V ; à ce moment la solution est devenue incolore et comme le point d'équivalence est situé au-dessus du pK de transformation métavanadate $\rightarrow$ pyrovanadate et qu'au-dessus de pH 8 les ions tungstiques sont uniquement à l'état WO_4^{--} ce point doit correspondre à la transformation totale en ions VO_4H^{--} et WO_4^{--} (le fait que les ions pyrovanadiques soient partiellement à l'état de $\text{V}_2\text{O}_7^{--}$ suivant $2 \text{VO}_4\text{H}^{--} \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_7^{iv-} + \text{H}_2\text{O}$ ne modifie pas le raisonnement).

Le pK de transformation :

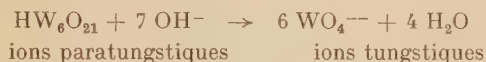


étant trop élevé le troisième point d'équivalence doit corres-

pondre au déplacement de l'ammoniaque du sel, ce qui nécessite $\frac{5}{3}$ d'équiv. NaOH par atome V, après le deuxième

point: on trouve effectivement 1,68 ce qui confirme le nombre d'ions NH_4^+ contenus dans le sel et complète les résultats de l'analyse.

b) *Spectre des solutions alcalinisées.* — Nous avons mesuré les spectres des solutions V 0,02 M diversement alcalinisées. Par addition de NaOH les solutions deviennent d'abord jaune. Ce phénomène se traduit par une modification des spectres que l'on a représentés sur la figure 18. Afin de faciliter la comparaison on a figuré également la courbe du composé jaune rouge: jusqu'à 0,7 équivalent, les courbes sont intermédiaires entre celles du composé pourpre et du composé jaune rouge, la courbe correspondant à 0,5 équiv. est déjà presque confondue avec celle du complexe, ce qui est normal puisque d'après ce que nous venons de voir la transformation en composé jaune a lieu pour 0,6 équiv. Entre 0,7 et 1 équivalent les courbes sont également confondues avec celles du complexe jaune rouge. On peut expliquer ce phénomène de la façon suivante; aussitôt après la transformation du complexe pourpre en complexe jaune rouge doit avoir lieu la réaction



celle-ci se produit bien vers pH 6, il suffit pour s'en rendre compte de regarder la courbe inverse de titrage par un acide d'une solution WO_4Na_2 0,02 M qui est représentée sur la figure 1, c'est ce qui explique pourquoi d'après les courbes de densité optique la dégradation du complexe jaune rouge ne commence pas avant 1 équivalent de soude.

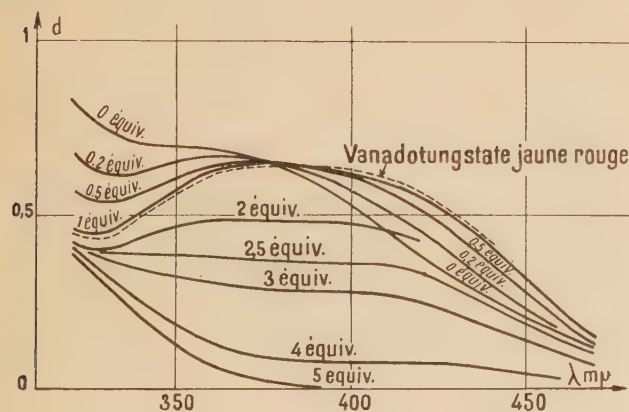


Fig. 18.

Conclusion.

La série pourpre vanadotungstique se distingue des autres séries, car elle n'est pas en équilibre avec ces dernières: la dégradation alcaline conduit bien à la série à $n = \frac{1}{2}$, mais la réacidification de celle-ci ne produit pas la réaction inverse.

Sees propriétés la rapprochent de la série métatungstique.

E. — Solutions vanadomolybdiques.

Une comparaison avec les dérivés tungstiques s'imposait; ainsi qu'il a été dit, la confusion semble encore plus grande dans ce domaine (8), et nous pouvions penser que là aussi une étude en solution faciliterait les moyens de recherche.

Le comportement des vanadomolybdates est assez voisin de celui des vanadotungstates; les différences résident dans les points suivants:

1) Leur zone de stabilité se trouve à des pH plus bas que pour les vanadotungstates; elle est voisine de celle des décavanadates, ce qui complique non seulement les études en solution, mais aussi l'obtention des composés cristallisés.

2) Il y a des indices de l'existence de composés à $n = 1$.

3) La série pourpre n'a pas ici son équivalent, ce qui n'est pas étonnant, puisqu'elle est du type métatungstique, qui n'a pas d'analogue chez les molybdates.

1. — Titrage potentiométrique.

On a opéré comme avec les tungstates. Les courbes présentent une partie tamponnée vers pH 6; comme il en est de même pour la transformation



ceci explique les difficultés d'obtention des vanadomolybdates purs.

Nous avons essayé d'isoler les domaines de formation des composés mixtes et du décavanadate, en opérant à des concentrations différentes en V (0,005 et 0,2 au lieu de 0,04), mais nous n'avons rien obtenu de plus net. De même, le changement de l'électrolyte employé pour maintenir la force ionique constante (SO_4Na_2 ou NO_3Na à la place de ClNa), non seulement ne modifie pas l'allure des courbes, mais ne change pas le pH.

2. — Spectres d'absorption.

Nous avons mesuré, au bout de deux jours la densité d pour des solutions préparées au point d'équivalence (pH ~ 4) — celles-ci étaient 0,04 en V avec des teneurs variables en Mo (0 à 0,12).

La différence entre solutions contenant Mo et celles n'en contenant pas est bien moins grande que dans le cas des vanadotungstates et, $d = f(\lambda)$ ne présente jamais de maximum; les courbes ne sont intéressantes à considérer qu'à $\lambda > 320 \text{ m}\mu$, car au-dessous, les polymolybdates éventuellement en excès deviennent absorbants.

Les courbes de $d = f$ (concentration de Mo) ont été tracées à $\lambda = 340$ et $350 \text{ m}\mu$ (fig. 19); il existe bien un point équivalent pour une concentration en Mo de 0,08, preuve d'un composé à $n = \frac{1}{2}$; les alentours de ce point

présentent un arrondi, ce qui prouve que le composé est moins stable que l'analogue tungstique (comparer aux courbes de la figure 3).

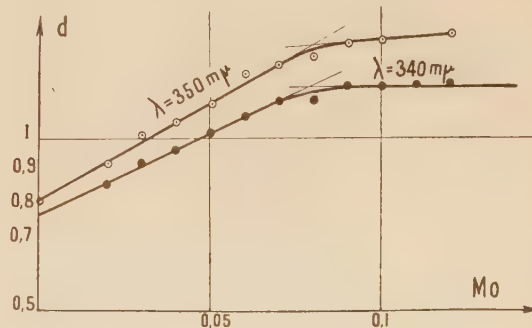


Fig. 19.

La partie ascendante est pratiquement rectiligne mais nous avons déjà vu que ce n'est pas une preuve que le composé à $n = \frac{1}{2}$ se forme seul.

Comme dans le cas du vanadotungstate, nous avons des indices de la formation d'un ion à $n = \frac{1}{2}$ plus acide, car si nous poursuivons l'acidification au delà du point d'équivalence, pour une solution 0,12 en Mo (l'excès de Mo a pour but d'augmenter la stabilité de l'ion mixte), d commence à croître (par exemple à $\lambda = 350 \text{ m}\mu$ on passe de 0,58 à une valeur maxima de 0,78) puis décroît par destruction du complexe avec formation des cations de V^{V} et Mo^{VI} moins absorbants.

3. — Étude des solutions vanadomolybdiques riches en V.

a) *Méthode d'étude.* — Elle est la même que pour les dérivés tungstiques, car ces composés se détruisent aussi facilement que les premiers en milieu alcalin.

Comme pour ceux-ci, on a vérifié qu'il existait bien un véritable équilibre avec les décavanadates, équilibre qui se réalise d'ailleurs plus rapidement; ainsi une solution V 0,18; W 0,02 met 8 jours à atteindre son équilibre, alors que la solution vanadomolybdique correspondante met seulement 5 jours.

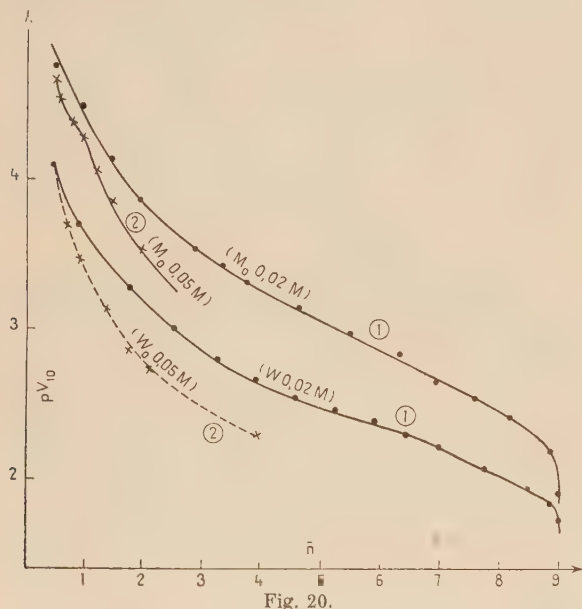


Fig. 20.

Les résultats sont donnés sur le tableau ci-dessous et représentés figure 20; les mesures ont été faites à 20°.

$R = \frac{V}{M_0}$	(Décav. libre)	pV_{10}	$\bar{n}$
0,5	1, 71.10 ⁻⁵ M	4,766	0,491
0	3, 26.10 ⁻⁵ M	4,486	0,984
1,5	7, 27.10 ⁻⁵ M	4,138	1,463
2	1,362.10 ⁻⁴ M	3,866	1,932
2,5	1, 81.10 ⁻⁴ M	3,742	2,404
3	2, 86.10 ⁻⁴ M	3,544	2,857
3,5	3, 74.10 ⁻⁴ M	3,427	3,313
4	4, 85.10 ⁻⁴ M	3,314	3,757
5	7, 33.10 ⁻⁴ M	3,135	4,633
6	1, 03.10 ⁻³ M	2,988	5,5
7	1, 36.10 ⁻³ M	2,865	6,32
8	2, 1.10 ⁻³ M	2,678	6,95
9	2, 86.10 ⁻³ M	2,544	7,57
10	3, 68.10 ⁻³ M	2,434	8,16
12	6, 25.10 ⁻³ M	2,204	8,876
15	12, 1.10 ⁻³ M	1,917	8,95

Comme dans le cas des vanadotungstates, la courbe de $pV_{10} = f(\bar{n})$ présente un point d'équivalence net pour $\bar{n} = 9$.

A valeur égale de $\bar{n}$, pV_{10} est plus élevé, ce qui indique une stabilité plus grande des composés vanadomolybdiques. Enfin, tout le long de son parcours, la pente est plus élevée que dans le cas des composés vanadotungstiques, ce qui nous a conduit à soupçonner l'existence d'espèces autres que celles correspondant à $n = \frac{1}{2}$ et 9.

Des anomalies apparaissent d'ailleurs lorsqu'on entreprend l'étude de la courbe en ne supposant l'existence que de ces 2 espèces. En opérant comme dans le cas des vanadotungstates à une concentration de 0,02 en Mo, la courbe donnant $\log(9 - \bar{n}) - 4 \log(2\bar{n} - 1)$ en fonction de pV_{10} est bien une droite, mais sa pente qui devrait être de 3,4 est seulement de 2,9.

Si nous opérons à une concentration de 0,05 en Mo, la courbe envisagée n'est plus une droite sur tout son parcours, et la partie rectiligne n'est pas parallèle à la droite précédente (fig. 21).

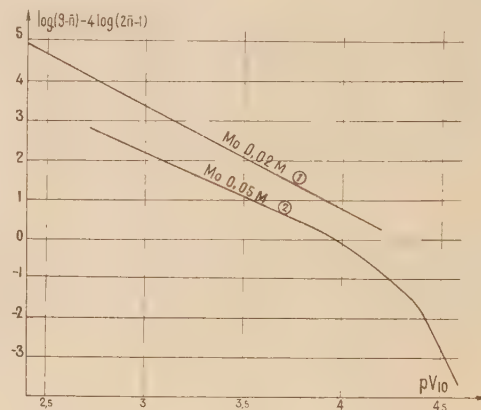


Fig. 21.

b) Existence du composé à $n = 1$.

Les anomalies apparaissent aux fortes concentrations et pour les faibles valeurs de $\bar{n}$, nous avons établi la courbe de $pV_{10} = f(\bar{n})$ à une concentration de 0,1 en Mo, aux alentours de $\bar{n} = 1$, avec un plus grand nombre de points. Effectivement, un point d'équivalence peu escarpé, mais net, apparaît à $\bar{n} = 1$. Les solutions étaient à l'équilibre environ 3 jours après leur préparation.

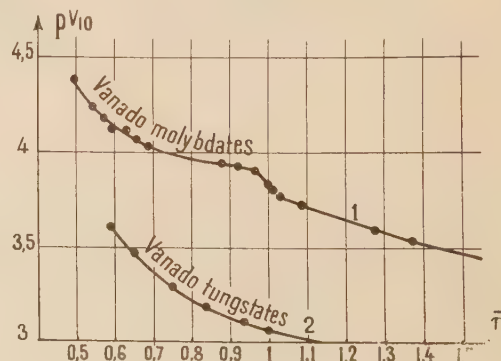


Fig. 22.

Craignant que ce point d'équivalence ne nous ait échappé dans le cas du tungstate, les mêmes essais ont été faits avec le système vanadotungstique: on n'y trouve réellement pas de point d'équivalence (fig. 22).

On a représenté figure 23 les spectres du décavanadate et des différents vanadomolybdates (le coefficient d'absorption est rapporté à 1 atome-gramme de V).

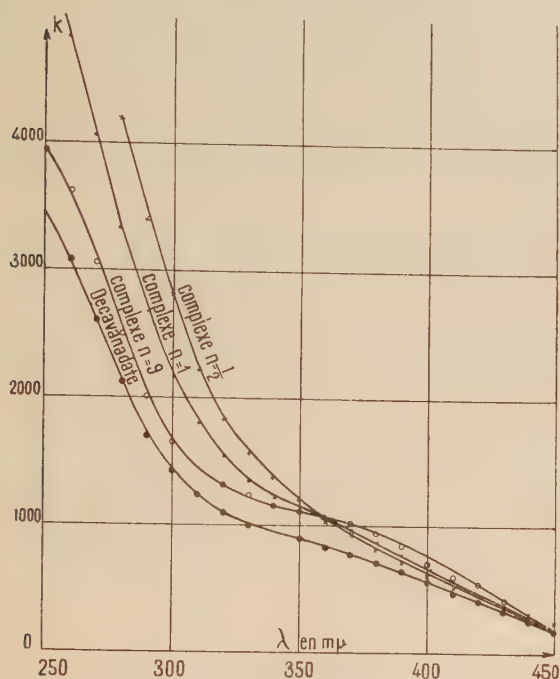


Fig. 23.

Le spectre du composé à $n = 1$ a été obtenu à partir de solution 0,1 en V et en Mo des précédents essais. Celui du composé à $n = 9$ à partir d'une solution à rapport R de 15 de façon à être sûr que sa formation était bien complète; de la densité mesurée, on a retranché celle correspondant au décavanadate en excès.

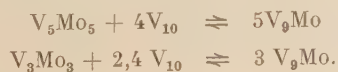
On remarque que sur une grande partie du spectre, les absorptions des composés 1 et 9 sont intermédiaire entre celles du composé $\frac{1}{2}$ et du décavanadate, ce qui explique que les mesures de d ne puissent pas les mettre en évidence. Du côté du visible, les absorptions deviennent très voisines ce qui empêche encore qu'on puisse les utiliser.

c) *Structure du composé à $n = 1$.* — Ce composé peut avoir la structure d'hexatungstate ou d'hexamolybdate $V_3 Mo_3$ comme le composé à $n = \frac{1}{2}$, ou une structure de décavanadate $V_5 Mo_5$ comme le composé 9.

Nous avons étudié pour le savoir, la pente de la courbe de $pV_{10} = f(\bar{n})$ qui doit être différente dans les 2 hypothèses.

La région avoisinant $\bar{n} = 1$ ne convient guère, car à la concentration 0,02 en Mo choisie, les 3 composés vanadomolybdiques doivent exister. Au delà de $\bar{n} = 2$ par contre on peut penser que l'excès de décavanadate est suffisant pour que le composé à $n = \frac{1}{2}$ n'existe plus, et pouvoir envisager seulement l'équilibre: composé à $n = 1$, composé à $n = 9$.

L'équilibre s'écrit schématiquement dans l'un ou l'autre cas:



En opérant de la même façon que dans le cas des tungstates nous obtenons:

$$5 |V_5 Mo_5| + 9 |V_9 Mo| = \bar{n} c$$

$$d'où \quad 5 |V_5 Mo_5| + |V_9 Mo| = c$$

$$|V_9 Mo| = \frac{c(\bar{n} - 1)}{8} \quad \text{et} \quad |V_5 Mo_5| = \frac{c(9 - \bar{n})}{40}$$

soit

$$3 |V_3 Mo_3| + 9 |V_9 Mo| = \bar{n} c$$

$$d'où \quad 3 |V_3 Mo_3| + |V_9 Mo| = c$$

$$|V_9 Mo| = \frac{c(\bar{n} - 1)}{8} \quad |V_3 Mo_3| = \frac{c(9 - \bar{n})}{24}$$

En appliquant aux équilibres la loi d'action de masses dans les 2 éventualités, on voit que dans l'hypothèse $|V_5 Mo_5|$ on doit obtenir, en portant

$$- \log(9 - \bar{n}) + 5 \log(\bar{n} - 1)$$

en fonction de pV_{10} une droite de pente -4 .

— que dans l'hypothèse $|V_3 Mo_3|$ on doit obtenir, en portant $- \log(9 - \bar{n}) + 3 \log(\bar{n} - 1)$ en fonction de pV_{10} une droite de pente $-2,4$.

La figure 24 représente les courbes construites suivant les 2 hypothèses; les valeurs de $\bar{n}$ et pV_{10} sont tirées de la figure 22 à partir de la courbe relative à la concentration 0,02 en Mo. On remarque qu'au-dessous de $\bar{n} = 4$, l'expression $5 \log(\bar{n} - 1) - \log(9 - \bar{n})$ ne varie plus linéairement avec pV_{10} et que d'ailleurs, dans la portion rectiligne, la pente n'est que 3,1 au lieu de 4. Par contre, l'expression $3 \log(\bar{n} - 1) - \log(9 - \bar{n})$ est bien une droite pour les valeurs de n comprises entre 8 et 2 et cette droite a bien la pente 2,4 voulue.

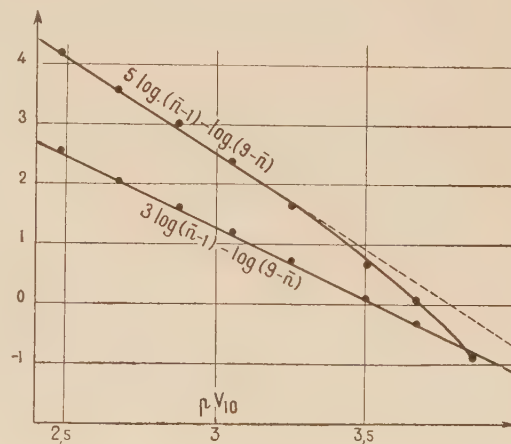
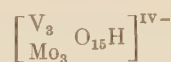


Fig. 24.

Ainsi le composé à $n = 1$ a la structure hexamolybdique — quant à sa valence, elle pouvait être soit de 4 comme le composé à $n = \frac{1}{2}$, soit de 5 comme le composé hexamolybdique. Un dosage nous a montré que la 1^{re} hypothèse était la bonne, ce qui conduit à la formule



Conclusion.

Le comportement des vanadomolybdates est voisin de celui des vanadotungstates. Il en diffère par les points suivants :

- 1) La zone de pH où existe le composé à $n = \frac{1}{2}$ est très voisine de celle d'existence des polyvanadates.
- 2) Les composés semblent plus stables que les vanadotungstates.
- 3) Il existe une série $n = 1$ en plus de $n = \frac{1}{2}$ et $n = 9$ que nous n'avons pu mettre en évidence, dans les mêmes conditions chez les tungstates.
- 4) Il n'existe pas de série analogue à la série pourpre

Conclusion générale.

La méthode d'étude en solution utilisée ici à eu l'avantage d'éviter les difficultés auxquelles s'étaient heurtés les auteurs précédents, et que nous avons soulignées dans l'introduction de ce chapitre.

L'obtention des séries à $n = \frac{1}{2}$ (de formule



correspond à la substitution de 2 ou 3 atomes W (ou Mo) dans le type hexatungstique $H W_6 O_{21}^{V-}$ (ou hexamolybdique).

L'obtention de la série à $n = 9$ correspond à la substitution de 1 atome V par un atome W (ou Mo) dans le type décavanadique (ce qui fournit d'ailleurs un nouvel argument en faveur de la structure décavanadique $(V_{10}O_{28}H)^{V-}$ des vanadates acides.

On voit ainsi, que la substitution partielle d'un élément par un autre est possible chez les polyanions, mais seulement d'une manière limitée. Il est évident que les rayons ioniques des éléments qui se remplacent ne sont pas rigoureusement les mêmes, et qu'une substitution trop poussée doit aboutir à la destruction du type de structure.

Ces considérations sont parallèles à celles que l'on pourrait émettre au sujet de la structure des cristaux mixtes, quoi que pour ceux-ci elles concernent la substitution des ions les uns aux autres, alors qu'ici il s'agit de substitution à l'intérieur de chaque ion. Il est d'ailleurs fort probable que les deux phénomènes interviennent lors de l'isolement des espèces cristallisées, ce qui explique pourquoi la chimie préparatoire de ces composés est si confuse.

Des considérations analogues doivent s'appliquer aux vanadotungstates pourpres, dont la structure doit être celle des métatungstates pourpres (c'est à dire des hétéro et non des iso-polyanions).

Cependant, si l'on admet la présence de 12 atomes W chez les métatungstates, il reste à expliquer pourquoi les vanadotungstates pourpres renferment 3 V pour 7 W ce que nous n'avons pu réussir jusqu'alors.

Récapitulation et conclusions.

Notre étude des composés du vanadium pentavalent en solution nous a conduit aux conclusions suivantes :

I. — Acide vanadique et vanadates acides.

Propriétés des solutions d'acide vanadique : celles-ci de couleur orangée ne sont pas toutes colloïdales comme on le pensait généralement, en effet, la présence d'un électrolyte étranger au lieu de les faire flocculer a pour effet de les stabiliser. L'acide vanadique précipite sous forme de croûte cristalline brun rouge.

De l'étude spectrophotométrique de l'équilibre anion polyvanadique-cation, de l'application de la méthode de la surface potentiométrique successivement aux équilibres anion polyvanadique-cation et vanadates acides-méta-vanadate ainsi que de l'examen des courbes de titrage potentiométrique, nous en avons déduit les conclusions suivantes : l'acide vanadique est un polyacide décacondensé, ainsi disparaît donc la dualité entre les 2 théories anciennes des penta et des hexavanadates, il n'y a en réalité qu'un seul type de sels : les décavanadates orangés.

L'acide qui a pour formule $V_{10}O_{28}H_6$ possède 4 acidités fortes sur 6 et il n'existe en solution que les 3 ions



Les 2 premiers sont des acides faibles dont les pK respectifs sont 3,17 et 6,12, la 3^e est instable et se décompose à la longue en méta et décavanadate pentasodique, sous l'action de la soude, il se dégrade en ion incolore (méta, pyro ou ortho vanadate suivant l'excès de soude) et la réaction est du premier ordre par rapport au vanadium et par rapport aux ions OH^- .

II. — Etude des pervanadates.

Connaissant bien la structure des vanadates, nous avons entrepris l'étude des pervanadates afin de les comparer aux premiers. On les obtient par action de l'eau oxygénée sur les vanadates.

Par spectrophotométrie, cryoscopie en milieu salin et titrages potentiométriques, nous avons étudié et caractérisé en solution les composés suivants :

1 cation pervanadyl rouge grenat $[VO_2O]^+$ à un oxygène actif

1 permétavanadate jaune à 1 oxygène actif $[VO_3O]^-$.

1 perpyrovanadate acide jaune $[V_2O_7 \cdot 4O]H^{--}$ à deux oxygènes actifs.

2 perpyrovanadates jaunes respectivement à 2 et 3 oxygènes actifs $[VO_4H \cdot 2O]^{IV-}$ et $[VO_4H \cdot 3O]^{IV-}$.

2 perorthovanadates qui apparaissent en milieu concentré en eau oxygénée et en ions OH^- : un composé bleu $[VO_4 \cdot 4O]^{---}$ stable à basse température et seulement lorsque $[OH^-] \leq [H_2O_2]$, un composé jaune à trois oxygènes actifs $[VO_4 \cdot 3O]^{---}$ plus stable que le précédent et dont la formation a lieu en présence d'un excès d'ions OH^- .

Conclusions générales concernant la formation et les propriétés des pervanadates :

a) le nombre d'oxygènes actifs qui entrent dans la composition des ions pervanadiques croît dans le même sens que le pH en même temps que leur stabilité diminue. Cette règle ne s'applique plus lorsque, sous l'effet d'un excès d'ions OH^- , l'eau oxygénée entièrement dissociée en ions HO_2^- a perdu ses propriétés oxydantes.

(Nous avons vérifié le pK de l'eau oxygénée, il est de 10,95 dans les conditions opératoires.)

b) La série des pervanadates présente une certaine analogie avec celle des vanadates, cependant il faut remarquer que contrairement aux vanadates, les pervanadates ne sont pas condensés excepté le perpyrovanadate acide qui est un cas particulier. De plus il n'existe pas en solution d'ion peroxydés du type décavanadique.

c) Les pervanadates sont légèrement plus acides que les vanadates correspondants, en effet, les constantes de dissociation des perpyro à 3O en perortho et des pyro en orthovanadates sont respectivement de $1.1, 10^{-12}$ et $3,15, 10^{-14}$, le pK de transformation du perméta en perpyro est de 7,15 alors que le pK de transformation du méta en pyro est de 8,5.

Conclusion pratique concernant le dosage colorimétrique du vanadium en milieu acide:

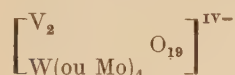
Opérer avec une concentration en acide environ 1 M et en H_2O_2 de deux molécules/V.

III. — Étude des isopolyanions mixtes vanadotungstiques et vanadomolybdiques.

Ce chapitre a été consacré à la détermination de la constitution des vanadotungstates et des vanadomolybdates et principalement au mécanisme de formation de ces complexes à partir des polyvanadates et des polytungstates ou polymolybdates.

De nos expériences sur les mélanges vanadotungstiques et vanadomolybdiques, nous en avons déduit l'existence des composés suivants:

a) Série correspondant à $n = \frac{1}{2}$ de formule.



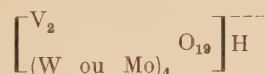
Nous les avons décelés par spectrophotométrie et courbes de titrage potentiométrique.

Ils correspondent à la substitution de deux atomes W ou Mo par deux atomes de V dans le type hexatungstique ou hexamolybdique.

Les vanadotungstates constituent la série « jaune-rouge » déjà connue, les vanadomolybdates ont une coloration jaune moins intense.

La formation des premiers se poursuit vers pH 8 et est complète à pH 4,5, celle des deuxièmes a lieu vers pH 6 qui est précisément le pH de formation des décavanadates d'où la difficulté à les séparer de ces derniers.

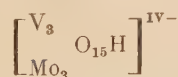
L'action des acides, avant de les décomposer en cations vanadique et molybdique donne naissance aux ions acides



dont les spectres d'absorption diffèrent légèrement de ceux des sels neutres.

b) Séries correspondant à $n > \frac{1}{2}$. — Pour les mettre en évidence, nous avons mis au point une méthode de dosage du vanadium à l'état de décavanadate dans les mélanges vanadotungstiques ou vanadomolybdiques basée sur des mesures de cinétique.

a) Série correspondant à $n = 1$. — Elle existe seulement chez les vanadomolybdates, ils ont pour formule



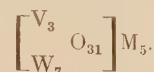
et dérivent des hexamolybdates par substitution de trois atomes Mo par trois atomes V.

β) Série correspondant à $n = 9$. — Ils résultent de la substitution de un atome V par un atome W ou Mo dans la structure décavanadique.

Leur formation très difficile et très longue a lieu en présence d'un excès de vanadium et est favorisée par une élévation de température en particulier pour les vanadotungstates.

c) *Vanadotungstates de la série « bichromatée »*. — Nous avons montré par spectrophotométrie qu'ils n'existaient pas en solution. Ces expériences nous ont permis en outre de vérifier l'existence en solution des ions paratungstiques A et B.

d) *Vanadotungstates de la série pourpre de formules*



Obtenus dans des conditions particulières (action de V_2O_5 sur le paratungstate d'ammonium à chaud), ils diffèrent des précédents par leur constitution et leur comportement, ils s'apparentent aux métatungstates et seraient par conséquent des hétéropolyanions contrairement aux autres qui sont des isopolyanions.

Il n'existe pas d'équivalents molybdiques.

Considération générale sur la formation des polyanions:

La substitution partielle d'un élément par un autre de rayon ionique voisin est possible, mais d'une manière limitée.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) BARRESWILL, *Ann. chim. phys.*, 1847, **3**, 20, 364.
- (2) J. BELTRAN, *Anales de la real soc. esp. de Fis. y quim.*, 1943, **39**, 512; — J. BELTRAN et R. TRUJILLO, *Anales de la real soc. de Fis. y quim.*, 1951, **47** B, 705.
- (3) J. BELTRAN, A. CASTANO et F. CASTANO, *Anales de la real soc. esp. de Fis. y quim.*, 1956, **52** B, 105-110.
- (4) J. BELTRAN MARTINEZ et B. RODRIGUEZ RIOS, *Anales real soc. espan. de Fis. y quim.*, 1952, **48** B, 388, 92.
- (5) J. BELTRAN et C. GUILLEN, *Anales de la real soc. esp., Fis. y quim.*, 1956, **52** B, 215.
- (6) BRITTON-ROBINSON, *J. chem. Soc.*, 1932, 1955, *J. chem. Soc.*, 1933, 512.
- (7) J. BYE, *Ann. Chimie*, 1945, **20**, 463-550.
- (8) CANNERI, *Gazz. chim. ital.*, 1923, **53**, 779; — FRIEDHEIM, *Liebert Ber.*, 1891, **24**, 1173; — MICHL, *Diss. Berlin*, 1887; — PRANDTL, *Zeit. anorg. chem.*, 1912, **79**, 97.
- (9) F. CHAUVÉAU, *C.R.*, 1958, **247**, p. 1120-1123.
- (10) F. CHAUVÉAU, P. SOUCHAY et G. TRIDOT, *Bull. Soc. chim.*, 1955, 1519.
- (11) F. CHAUVÉAU, à paraître
- (12) H. C. DAVIS et A. BACON, *J. Soc. chem. Ind. London*, 1948, **67**, 516-531.
- (13) DULLBERG, *Z. physik. chem.*, 1903, **45**, 129-175.
- (14) FRIEDHEIM, *Ber.*, 1890, **23**, 1505.
- (15) FRIEDHEIM-LOWRY, *Z. anorg. chem.*, 1894, **6**, 11.
- (16) K. F. JAHR, *Z. Elektroch.*, 1941, **47**, 810.
- (17) K. F. JAHR et KAKABADSE, *Die chemie*, 1943, **56**, 274. — K. F. JAHR, *Ber. Ges. Freunde. Techn. Hochschule, Berlin*, 1941, **1**, 55.
- (18) G. JANDER et K. J. JAHR, *Z. anorg. chem.*, 1932, **211**, 49; *Z. anorg. chem.*, 1933, **212**, 1; — K. F. JAHR, *Z. Elektr.*, 1945, **47**, 810.
- (19) G. JANDER et U. KRUEKE, *Z. anorg. und allgem. chem.*, 1951, **265**, 244-254.
- (20) J. JARTNER et G. STEIN, *Bull. Res. Conne. of Israël*, 1957, vol. 6 A.
- (21) J. LEFEBVRE, *Journal chimie physique*, 1957, 572.
- (22) J. LEFEBVRE, *Journal chimie physique*, 1957, 553.
- (23) MELIKOFF et JELSCHANINOFF, *Ber.*, 1909, **42**, 2291; *J. Soc. chim. Russe*, 1909, **41**, 1369.
- (24) MELIKOFF et PISSARJEWSKY, *J. anorg. chem.*, 1899, **10**, 405.
- (25) MEYER et PAWLETTA, *Z. physik. Chem.*, 1927, **125**, 49-97.
- (26) MEYER et V. STATUZURG, *Z. anorg. Chem.*, 1922, **122**, 19.
- (27) PISSARJEWSKY, *Z. physik. chem.*, 1902, **40**, 368.
- (28) PISSARJEWSKY, *Z. physik. Chem.*, 1903, **43**, 160-173.

- (29) PRANDTL-HECHT, *Z. anorg. Chem.*, 1915, **92**, 198.
(30) ROSENHEIM, *Lieb. Ann.*, 1889, **251**, 197.
(31) ROSENHEIM-PIECK, *Zeit. anorg. chem.*, 1916, **98**, 223.
(32) F. et H. ROSSOTI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **2**, 201;
Acta chem. Scand, 10, 957.
(33) M. E. RUMPF, *Ann. chim.*, 1937, **8**, 456.
(34) SCHEUER, *Z. anorg. Chem.*, 1898, **16**, 284.
(35) P. SOUCHAY, *Ann. Chim.*, 1943, **18**, 73-96.
(36) P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim.*, 1951, **18**, 365.
(37) P. SOUCHAY et P. CARPENI, *Bull. Soc. chim.*, France
1946, **13**, 160.
(38) P. SOUCHAY et Dora PESCHAWSKI, *Bull. Soc. chim.*, 1948,
139; — P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim.*, 1948, **15**, 143; —
P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim.*, 1949, **16**, 142.
(39) P. SOUCHAY et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim.*, 1950, 824-
827.
(40) TELEP et BOLTZ, *Anal. chem.*, 1951, **29**, 901.
(41) R. TRUJILLO, *Anales de la real. soc. esp. de Fis. y quim.*,
1954, **50 B**, 553; — R. TRUJILLO et E. TEJERA, *Anales de la real*
soc. esp. de Fis. y quim., 1954, **50 B**, 339.
(42) R. TRUJILLO et J. BELTRAN, *Anales de la real soc. esp.*
de Fis y quim., 1951, **47 B**, 699.
(43) E. R. WRIGHT et Mg MELLON, *Ind. Eng. Chem. Anal.*
Ed., 1937, **9**, 375-376.
(44) G. PARISSAKIS et G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta.*,
1958, **61**, 2043-53.
G. SCHWARZENBACH et G. PARISSAKIS, *Helv. Chim. Acta.*,
1958, **61**, 2425-35.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Électrophorèse sur papier en chimie minérale.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 Avril 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1959).
